

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Georges MINGASSON

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

Licencié ès-sciences

1^{re} THÈSE : LA CATALYSE DANS LE VIDE

2^e THÈSE : PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues en novembre 1927, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD.

R. LOCQUIN.

P. JOB.

LYON

IMPRIMERIE C. ROCHE

13, rue de la Bombarde, 13

1927

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Georges MINGASSON

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

Licencié ès-sciences

1^{re} THÈSE : LA CATALYSE DANS LE VIDE

2^e THÈSE : PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues en novembre 1927, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD.

R. LOCQUIN.

P. JOB.

LYON

IMPRIMERIE C. ROCHE

13, rue de la Bombarde, 13

1927

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, * O., Q I., ✕, membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÆHLER, * O., Q I., ✕, correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, * O., Q I. — R. DUBOIS, *, Q I., ✕.
GÉRARD, * O., Q I., ✕. — RIGOLLOT, *, Q I.
VAUTIER, Q I. — LE VAVASSEUR, *, Q I.

Professeurs

MM. DEPÉRET, * O., Q I., ✕. *Géologie.*
KÆHLER, * O., Q I., ✕. *Zoologie.*
OFFRET, *, Q I., ✕. . . *Minéralogie théorique et appliquée.*
DULAC, * Q I. . . *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, * Q I., ✕. . . *Astronomie physique.*
GRIGNARD, * O., Q I., ✕ P.N. *Chimie générale.*
Membre de l'Institut
SIRE, Q I., ✕. . . *Mécanique rationnelle et appliquée.*
CARDOT. . . *Physiologie générale et comparée.*
COUTURIER, Q I., ✕. . *Chimie agricole.*
MEUNIER, * Q I. . . *Chimie industrielle.*
THOVERT, *, Q I., ✕. *Physique.*
BEAUVÉRIE, * Q I., ✕. *Botanique.*
VANÉY, *, Q I. . . *Zoologie.*

Professeurs titulaires sans chaire

MM. LOCQUIN, *, Q I. . . *Chimie générale.*
JOB, Q I. . . *Chimie physique.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. DÉJARDIN. . . *Physique.*
DOUIN. . . *Botanique.*
LEMARCHANDS. . . *Chimie industrielle.*
RICHE, Q I. . . *Géologie.*
BONNET, Q I. . . *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
ROMAN (F), Q I. . . *Géologie agricole.*
MAYET, *, Q I. . . *Anthropologie.*
PELOSSE, Q A. . . *Sériciculture.*
CLÉMENT, Q I., ✕. . . *Physiologie.*
DONCIEUX, Q I. . . *P. C. N. supérieur.*
SEYEWETZ, *, Q I. . . *Matières colorantes artificielles.*

Secrétaire

Mme NÉTIEN, Q A.



A MES PARENTS

Faible témoignage de gratitude et d'affection.

A MON MAITRE

M. le Professeur V. GRIGNARD

Membre de l'Institut, Prix Nobel

Professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lyon

Officier de la Légion d'Honneur

Hommage de profonde reconnaissance.

LA CATALYSE DANS LE VIDE

INTRODUCTION

La Méthode d'hydrogénation catalytique en milieu gazeux, créée par MM. Sabatier et Senderens, qui a reçu des applications si générales, dans toutes les branches de la Chimie organique, présente néanmoins, dans beaucoup de cas encore, des difficultés qui rendent la méthode inapplicable ou ne permettent pas d'arriver aux résultats attendus. Les exemples de cette sorte ne manquent pas, à commencer par le cas le plus simple, celui où la substance réactionnelle est très peu volatile ou se décompose par simple distillation à la pression ordinaire. C'est là un inconvénient de la méthode catalytique habituelle, qui nécessite toujours en pratique l'emploi d'une température très voisine du point d'ébullition de la substance employée.

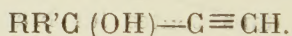
Dans ce même ordre d'idées, et pour la même raison, la méthode ne peut s'employer pour les corps facilement déshydratables, comme c'est le cas pour certains alcools éthyléniques, qui, par hydrogénation, donnent au lieu de l'alcool saturé attendu, l'hydrocarbure hydrogéné correspondant. (1). C'est

(1) Grignard et Escourrou : Bull.; 1923; t. 34, p. 1693. et Escourrou, Thèse doctorat, p. 38.

pourquoi on a substitué, souvent avec succès, à cette méthode en milieu gazeux, les méthodes en milieu liquide : de Skita au noir de platine ; de Paal au palladium ; de Brochet au nickel vif, et enfin de Voorhes et Adams à l'oxyde de platine.

Mais comme on le voit, toutes ces méthodes (de Brochet exceptée) emploient des métaux précieux, d'un prix souvent inabordable, ce qui rend les manipulations très délicates et onéreuses. Quant à la méthode de Brochet, si elle n'a pas cet inconvénient et si elle marche très bien pour hydrogéner les doubles liaisons des chaînes aliphatiques, par contre dès qu'on touche au noyau aromatique, elle nécessite l'emploi de pressions plus ou moins élevées, ce qui l'éloigne rapidement de la simplicité et de la commodité de la méthode de Sabatier et Senderens.

De plus, ces méthodes ne permettent pas toujours de remédier aux inconvénients signalés précédemment ; c'est ainsi qu'un grand nombre d'auteurs ont signalé des phénomènes de déshydratation ou de coupure, sur le platine. En 1922, MM. Locquin et Sung (1) signalent un dédoublement dans l'hydrogénation sur le platine des dialcoyl-éthynyl carbinols



Au lieu d'obtenir, par réduction partielle, les alcools éthyléniques correspondants, il y a coupure de la molécule avec régénération de la cétone initiale.

C'est le même phénomène, signalé par MM. Grignard et Escourrou (2) dans l'hydrogénation des différents méthylhepténols sur le platine. Il y a régénération de la méthylhepténone initiale, et formation d'hydrocarbure qui, en diminuant la tension partielle de l'H. arrête la réduction.

Ces derniers auteurs eurent alors l'idée d'opérer en milieu gazeux et sous pression réduite. Dans ces conditions, ils purent éviter totalement les phénomènes de coupure et de déshydratation, et faire la synthèse de toute une série d'alcools nouveaux.

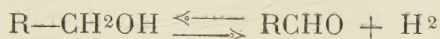
En réalité, cette idée d'opérer la catalyse sous pression ré-

(1) Locquin et Sung : C. R ; 1922., t. 174., p. 1551.

(2) Grignard et Escourrou : C. R ; 1923., t. 176 et 177., p. 1860 et 93.

duite n'est pas absolument nouvelle. Mais, jusqu'à présent, l'emploi du vide n'avait pas tant pour but de modifier la nature de la réaction que de la faciliter.

C'est ainsi que Bouveault (1) opère la déshydrogénation catalytique des alcools sur le cuivre, en vue de préparer l'aldéhyde :



Il opère sous pression réduite dans un double but.

a). — Eviter la réaction inverse, et par suite améliorer le rendement en éliminant plus rapidement l'H. du milieu réactionnel ;

b). — Eviter la décomposition de l'aldéhyde sous l'influence de la température, en facilitant sa volatilisation.

Il existe également 2 brevets de Bedford et Williams, l'un anglais de 1908 (N° 9112) et l'autre américain de 1910 (N° 949.954) qui revendiquent l'emploi de la pression réduite pour l'hydrogénation de l'acide oléique sur le nickel à 200°. Cette méthode, qui n'avait d'autre but que de faciliter la volatilisation du corps à hydrogéner, fut d'ailleurs rapidement abandonnée, la réduction étant, dans ces conditions, beaucoup moins complète.

A ce sujet, Brochet (2) critique cette façon d'opérer ; le vide, en provoquant une augmentation de volume dans une réaction qui s'effectue avec contraction, est en réalité d'un emploi contraire à la théorie.

Donc, dès son origine, l'idée de la catalyse sous pression réduite semble avoir été combattue, car effectivement, sauf en ce qui concerne les réactions avec dédoublement (déshydratation, déshydrogénation, séparation d'oxyde de carbone, etc...) la théorie réprouve ce mode opératoire.

Cependant, en 1912, Zelinsky (3) a constaté que l'on pouvait

(1) Bouveault : Bull. (4) 1908., III, p. 50 et 119.

(2) Brochet : Bull. 1914, p. 556.

(3) Zelinsky : Bull. 1912 ; 12., p. 13.

réduire facilement un certain nombre de dérivés, en milieu gazeux sur le nickel, sous des pressions de 75-80 $\frac{m}{m}$, et même de 25 à 40 $\frac{m}{m}$. Tels sont, par exemple, le diméthyl-1-3 cyclohexène-3 one-4, et l'isophorone qui sont réduits à 200° sous 75 $\frac{m}{m}$ en un mélange de cétone saturée et d'alcool.

L'auteur fait remarquer que si, dans le procédé de réduction catalytique de Sabatier et Senderens, il se formait comme produits intermédiaires des hydrures, on devrait s'attendre à ce que ceux-ci fussent peu stables sous pression réduite. La réduction catalytique sous pression réduite devrait donc être empêchée.

C'est pour cette raison, incontestablement, que les travaux publiés sur cette question sont très peu nombreux, et jusqu'à ces dernières années, le nombre d'auteurs qui mirent cette idée en pratique est des plus restreint.

Il nous faut citer les travaux de MM. Grignard et Courtot (1) sur l'obtention du benzofulvène et homologues. Ces auteurs préparent ces carbures colorés par déshydratation catalytique sur l'alumine des benzofulvanols correspondants. Alors qu'en opérant la catalyse à la pression ordinaire, ils n'obtenaient que des résines, sous 15 à 20 $\frac{m}{m}$ de pression, au contraire, ils obtinrent des hydrocarbures avec un bon rendement.

En 1921, Moureu et Mignonac (2) se servirent encore de la pression réduite, pour l'oxydation catalytique des alcools peu volatils.

Quelques auteurs songèrent encore à employer un abaissement de pression, pour effectuer des hydrogénations sélectives.

Tels sont, en 1924, Strauss et Grindel (3) qui étudient la formation d'alcools et d'hydrocarbures, dans l'hydrogénation catalytique des composés aromatiques ou mixtes, contenant un groupe carbonyle. Ils opèrent sur le platine en milieu liquide et sous pression réduite.

Enfin M. Grignard a repris d'une façon toute spéciale cette

(1) Grignard et Courtot : CR ; 1915, t. 160, p. 503.

(2) Mourcu et Mignonac. Bull. : 1921, p. 89.

(3) Strauss et Grindel : Ann. Chem. 1924, t. 439., p. 276-312 et Bull. : 1915., p. 67.

question de l'hydrogénation catalytique sous pression réduite. Alors que jusqu'à présent, ce procédé n'était employé que d'une manière fortuite et considéré comme un « tour de main de laboratoire » pour faciliter une réaction, M. Grignard a songé à une utilisation plus systématique de cette méthode, et a cherché à lui donner une application plus générale en l'employant dans les domaines où les méthodes habituelles restent insuffisantes.

C'est ainsi qu'il a pu éviter, avec M. Escourrou, le double phénomène de déshydratation et de coupure cétonique que j'ai déjà mentionné, ainsi que la formation de carbure dans la réduction des méthylhepténols tertiaires.

Il a pu encore réaliser quelques hydrogénations sélectives, comme celle du citral en citronellal, du géraniol en citronellol. Enfin, cette méthode lui a permis de limiter des réactions brutales à une phase intermédiaire admise en théorie, mais impossible à saisir jusqu'à présent ; par exemple, arrêter la réduction des nitriles à la première phase et obtenir des corps (imines) que l'on n'avait jamais pu isoler :



On pourra peut-être reprocher à la méthode, en ce qui concerne les hydrogénations sélectives de doubles liaisons, d'avoir perdu un peu de son originalité. En effet, antérieurement à ces travaux, les méthodes ordinaires ont montré, dans un certain nombre de cas, qu'on pouvait saturer une double liaison de préférence à une autre.

Ainsi, Moore, Richter et Van Arsdel (2) ont montré que l'huile de coton s'hydrogène de préférence à l'oléine ; C. W. Moore et T. P. Hilditch (3), Knuth, Richardson et Milligan (4) ont publié ensuite des données montrant que le phénomène est général dans le cas des éthers non saturés des acides gras supérieurs. Ils ont aussi prouvé que les glycérides non saturés

(1) Grignard et Escourrou : Bull. : 1925., t. 37., p. 516 et t. 38., p. 1251.

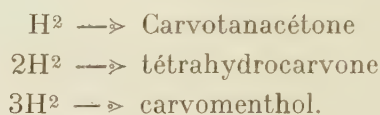
(2) J. Ind. Eng. Chem : 1917., t. 9., p. 451.

(3) Moore et Hilditch : J. Soc. Chem. Ind : 1923., t. 42., p. 15.

(4) J. Ind. Eng. Chem : 1924., t. 16., p. 519, et 1925., t. 17., p. 80.

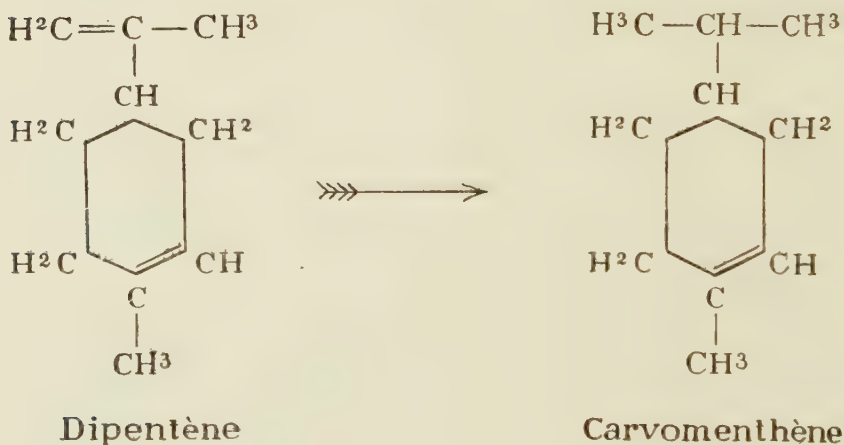
des acides arachidiques et béhéniques sont hydrogénés jusqu'au stade diéthylénique sans qu'il y ait hydrogénation des radicaux acides qui les accompagnent.

Armstrong et Hilditch (1) ont encore opéré l'hydrogénation sélective du dipentène, du citral, du linalol, du géraniol et d'autres dérivés dioléfiniques, en opérant sur du nickel mouillé à 150° ; Vavon (2) par la méthode au noir de platine, fixe successivement sur la carvone :



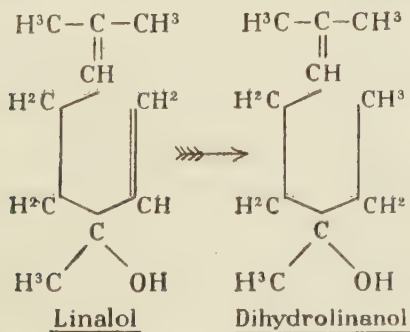
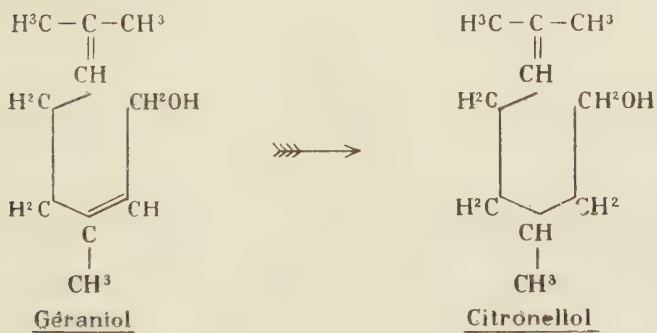
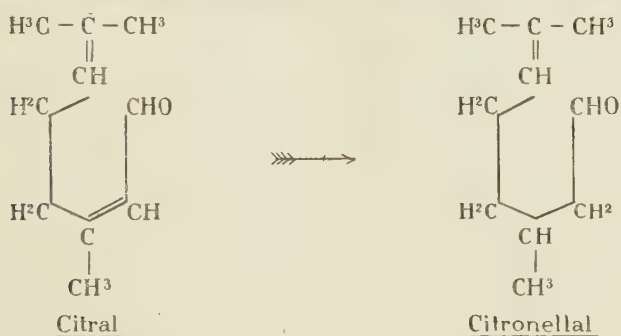
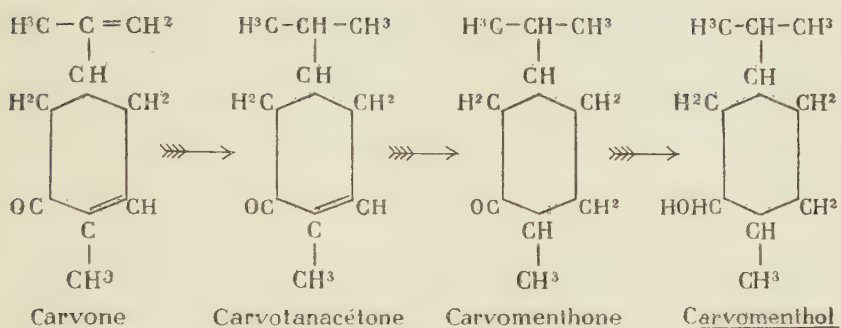
De même avec le limonène, il peut fixer à volonté H^2 ou H^4 .

Dans chaque cas cité, l'addition d'hydrogène sature d'abord une liaison éthylénique de telle sorte que le produit d'hydrogénation partielle est un composé défini, quasi pur.



(1) Armstrong et Hilditch : Chim. et Ind : 1924., XII., n° 2.

(2) Vavon : C. R : 1911., t. 152., p. 1675 et t. 153., p. 68.



Il est à remarquer que ces hydrogénations sélectives n'ont pu être faites que dans des cas où la dissymétrie de la molécule est évidente, mais on n'a jamais pu la réaliser dans le cas où les doubles liaisons sont semblables, comme dans le benzène.

Si on examine les cas du dipentène, de la carvone, du linalol, on voit que tous ces corps renferment un groupement éthylénique monosubstitué, $\text{CH}^2=\text{CR}-$, et d'après les récents travaux de Lebedew, (1) ce type de structure est toujours hydrogéné de préférence à des groupements à soudure éthylénique plus complètement substitué.

S'il y avait encore quelque incertitude, au sujet de la structure exacte du groupement propényl ou isopropényl du citral et du géraniol :



on peut dire, qu'à la suite de ces travaux, cette incertitude est actuellement levée.

En effet, comme les produits monoéthyléniques d'hydrogénation ont été identifiés respectivement avec le citronellal et le citronellol, dans lesquels la non saturation des groupements précédents persiste, c'est qu'on a affaire à la forme la moins réductible c'est-à-dire au groupement isopropényl, le plus substitué.

Du reste, les théories modernes de la catalyse par les surfaces solides de Armstrong et Hilditch, de Rideal et Langmuir, qui admettent une association entre les molécules organiques et le catalyseur solide, permettent d'expliquer aisément à quel point l'hydrogénation est sélective. Cette association n'aurait pas lieu d'une façon quelconque, mais la molécule organique

(1) Lebedew : J. Chem. Soc. 1926.

subirait une orientation à la surface du catalyseur et y serait retenue, par certains points pendant la période de transformation, grâce à des forces impossibles à distinguer de ce que l'on dénomme habituellement l'affinité chimique. Cette association aurait donc un caractère chimique, que prouve par ailleurs la chaleur d'adsorption de l'hydrogène par le nickel. Beebe et Taylor (1) ont montré, en effet, que cette chaleur d'adsorption varie de 13.500 à 20.500 calories (d'après le passé de la surface adsorbante). La grandeur du nombre montre que le phénomène n'est pas une simple condensation (cm : 450 calories), mais qu'il est comparable à une réaction chimique peu violente. Les valeurs obtenues avec l'hydrogène et le cuivre sont d'ailleurs analogues.

Toutefois, admettre une nature chimique de l'action ne veut pas dire qu'il y ait compréhension complète de son mécanisme, mais les données, qui ont été rassemblées jusqu'à présent, fournissent un grand nombre de points de départ pour poursuivre des recherches dans des directions qui ne faisaient même pas partie du domaine de l'hypothèse il y a quelques années.

Quoiqu'il en soit, et si l'emploi de la pression réduite n'est pas absolument indispensable pour réaliser quelques hydrogénations sélectives de corps de la série aliphatique ou cyclanique, dans lesquels la dissymétrie des 2 doubles liaisons est apparente, la méthode n'en garde pas moins toute sa valeur dans un grand nombre d'autres cas.

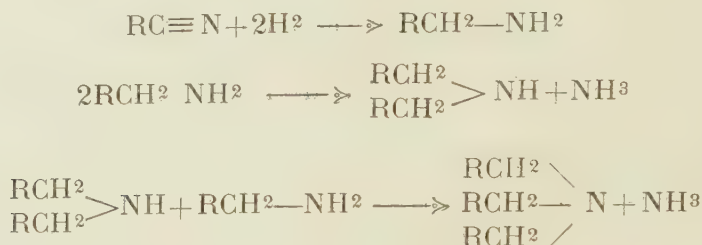
Nous avons déjà signalé que M. Grignard (2), avec Escourrou, était parvenu par un emploi judicieux de la pression réduite, à arrêter des hydrogénations à une phase intermédiaire, impossible à saisir autrement.

Ainsi, dans le cas des nitriles, une réduction, qui, à pression

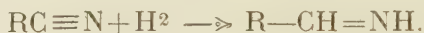
(1) Beebe et Taylor : J. Am. Ch. Soc : 1924., t. 46., p. 43.

(2) Grignard et Escourrou : Loc. citée.

normale, est assez complexe, puisqu'elle donne naissance à un mélange des 3 amines,



donne lieu, sous un vide convenable, à une production presque exclusive d'imine, la réaction étant, dans ces conditions :



Voici où en était la question, quand M. Grignard nous a confié la continuation de ces recherches.

Pour la clarté de l'exposition, le présent mémoire sera divisé comme suit :

Première Partie : Partie Technique — Appareil — Catalyseurs ;

Deuxième Partie : Hydrogénation des Nitriles ;

Nous avons commencé par réaliser de nouveau la synthèse des imines, ceci uniquement dans le but de nous faire la main. Cette mise en train nous a d'ailleurs conduit à un résultat intéressant qui sera exposé par la suite.

Troisième Partie : Hydrogénation des phénols — Préparation des Cyclohexanone-énols.

Nous avons ensuite étudié la sélectivité de l'hydrogénation du noyau aromatique dans le vide.

Nous nous sommes adressé à trois phénols : le phénol ordinaire, le paracrésol et le carvacrol. Dans chaque cas nous avons pu n'hydrogéner que les 2 doubles liaisons non contigües

à l'hydroxyle phénolique, et obtenir les formes énoliques des cétones saturées correspondantes. Nous avons établi, ainsi, de la façon la plus simple, le mécanisme de l'hydrogénation catalytique des phénols.

Quatrième Partie : Hydrogénation des chlorures d'acides — Synthèse des aldéydes ;

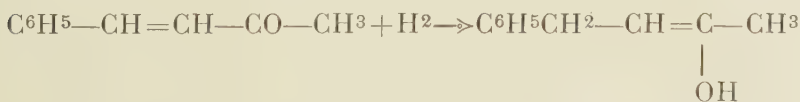
Nous avons réalisé la réduction des chlorures d'acides. Une réaction, très complexe à pression ordinaire et qui conduit à un mélange de carbure et d'acide, donne lieu sous pression réduite à une production exclusive d'aldéhyde, sans qu'il y ait empoisonnement du catalyseur. Dans ce cas, la réduction consiste simplement dans le remplacement de l'atome de chlore par un atome d'hydrogène.

Cinquième Partie : Catalyses diverses.

Dans cette dernière partie nous avons groupé plusieurs exemples de catalyse sous pression réduite, qui ne constituaient pas la partie principale de notre travail et que nous n'avons pas encore généralisés.

1^o Nous avons réalisé la réduction des aldéhydes aromatiques nucléaires, en vue d'obtenir l'alcool correspondant. On sait, en effet, qu'à la pression ordinaire, la méthode de Sabatier et Senderens ne donne que le carbure en provoquant une dissociation de la molécule ;

2^o Nous avons cherché à hydrogéner partiellement en —1—4 les systèmes de doubles liaisons conjuguées, et nous nous sommes adressé à une cétone diéthylénique, la benzylidène-acétone, en vue d'obtenir la forme énolique de la cétone saturée correspondante, la benzyl-acétone :



3^o Enfin, nous avons soumis à la déshydrogénation sur le cuivre, deux alcools secondaires, pour étudier le mécanisme de

cette déshydrogénation. Les deux atomes d'hydrogène libérés par le catalyseur étaient-ils pris sur le même atome de carbone ou sur deux atomes voisins ? Dans le premier cas, il devait se former la cétone, tandis que dans le second cas, on était conduit à la forme énolique que nous pouvions espérer isoler grâce à la pression réduite, par abaissement convenable de température.

Toutes ces recherches ont été effectuées entièrement au Laboratoire de Chimie Générale de l'Université de Lyon, sous la haute direction de M. le Professeur Grignard.

Je tiens, avant toute autre chose, à remercier ce savant Maître, auquel je garde toute ma reconnaissance et toute ma profonde gratitude, pour avoir bien voulu me confier ce travail dont il avait entrevu tout le champ d'exploration si fertile. Aux moments les plus décourageants, il a toujours su me stimuler en m'aidant à vaincre les difficultés qui se présentaient.

Aux Professeurs Locquin et Job, je suis heureux d'exprimer ici mes remerciements les plus sincères, pour m'avoir toujours témoigné leur bienveillance si encourageante et si désintéressée.

Que la Société des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis, qui a généreusement subventionné ces recherches reçoive ici, également, l'expression de ma vive gratitude.

PREMIÈRE PARTIE

APPAREIL - CATALYSEURS

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

La réussite des opérations catalytiques sous pression réduite dépend essentiellement de la bonne construction de l'appareil. Comme l'a montré Kelber (1), en effet, le nickel réduit, servant de catalyseur, absorbe fortement l'oxygène et perd ainsi toute son activité. Une rentrée d'air aurait donc pour conséquence d'interrompre brusquement une opération en cours ; encore serait-il facile de rendre au nickel son activité première, en effectuant une nouvelle réduction, à une température convenable, de l'oxyde formé. Malheureusement, nous n'avions pas à notre disposition une pièce spéciale, réservée uniquement aux opérations catalytiques. L'atmosphère du laboratoire étant toujours plus ou moins chargée de vapeurs nocives, une rentrée d'air occasionne la perte définitive du catalyseur, en causant son empoisonnement.

D'après Willstaetter et Waldschmidt-Leitz (2), la présence d'oxygène (libre ou sous la forme d'oxyde) est nécessaire à

(1) Kelber : Bull. ; 1924, p. 605.

(2) Willstaetter et Leitz : Bull. ; t. 30, p. 713.

l'obtention d'un bon catalyseur au nickel. Mais Kelber (1) a montré en 1924 que cette opinion était erronée.

L'activité du catalyseur est diminuée lorsqu'on le met en contact avec l'oxygène, à 0°, pendant 15 minutes. Il y a adsorption d'oxygène par le nickel, et à la température de 70-80°, le catalyseur devient inactif. Ces faits ont d'ailleurs été prouvés expérimentalement. Kelber a pu obtenir un nickel d'activité excellente en réduisant du cyanure de nickel $\text{Ni}(\text{CN})_2$, dans un courant d'hydrogène. Schlenk (2), d'autre part, a réussi en 1923 à préparer l'hydrure de nickel NiH_2 , à partir du chlorure. Il ajoute du Ni Cl_2 anhydre à une solution étherée de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mg Br}$, dans une atmosphère d'azote. Il obtient une solution brun foncé de nickel colloïdal. En traitant cette solution par de l'H il se forme un précipité floconneux noir de NiH_4 , qui, desséché dans un courant d'hydrogène, perd H_2 et donne le dihydrure NiH_2 . Cet hydrure est également un bon catalyseur permettant de fixer de l'hydrogène sur un grand nombre de composés non saturés.

En résumé, non seulement l'oxygène n'est pas utile à l'action d'un catalyseur au nickel, mais encore est-il parfaitement nuisible puisqu'il paralyse son activité dès la température ordinaire.

De là, la nécessité d'opérer dans un appareil tenant parfaitement le vide et d'apporter une grande attention dans le choix et l'essai des robinets employés.

(1) Kelber : Ber ; 1924 ; t. 57 ; p. 136.

(2) Schlenk : Ber ; 1923 ; t. 56 ; p. 2.230.

CHAPITRE II

APPAREIL

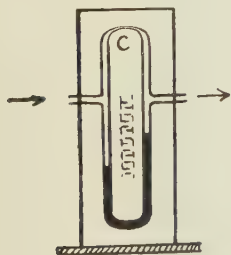
Nous avons construit un appareil analogue à celui ayant servi à MM. Grignard et Escourrou pour réaliser les travaux dont nous avons parlé antérieurement.

Il comprend quatre parties :

- 1° Un générateur d'hydrogène ;
- 2° Un purificateur d'hydrogène ;
- 3° Une chambre à catalyse ;
- 4° Un condenseur.

1° Générateur

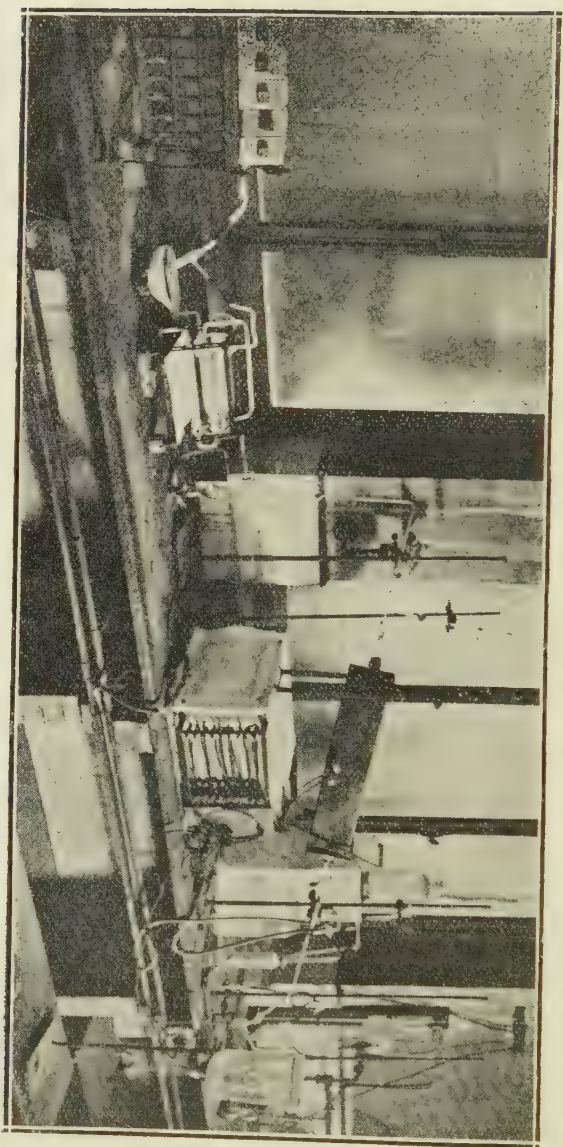
Le générateur est constitué par une bombe contenant de l'hydrogène électrolytique, comprimé à 180 kilos. On en règle facilement le débit à l'aide d'un manomètre détenteur, indiquant, d'une part la pression dans la bombe, d'autre part la pression à l'intérieur des appareils qui y sont reliés.



Appareil de Pitot

Certains manomètres portent, en outre, un mesureur de débit indispensable pour nos expériences, puisque l'on est amené à travailler avec des vitesses d'hydrogène variables. Nous l'avons remplacé par le tube de Pitot (voir figure ci-contre), qui permet d'évaluer la vitesse du gaz d'après la pression

qu'il exerce pour passer dans un tube capillaire C de diamètre convenable, placé à la partie supérieure d'un tube en U dont les deux branches contiennent de l'eau colorée par un peu de fuchsine. On lit la dénivellation à l'aide d'une règle millimétrée. Cet appareil très sensible permet d'évaluer des différences de débit extrêmement faibles.



Appareil pour la Catalyse dans le vide.

2° Purificateur

Au sortir de la bombe, l'hydrogène passe dans un barboteur à permanganate, ou à bichromate acide de potassium ; puis il est débarrassé du peu d'oxygène qu'il renferme par passage dans un tube de 30 $\frac{\text{cm}}{\text{m}}$ de long, contenant un tortillon de toile de cuivre chauffé au rouge par une petite grille à analyse. Ce tube est légèrement incliné pour permettre un écoulement plus facile de l'eau formée et éviter ainsi une chance de rupture.

L'eau est condensée en grande partie dans un petit ballon tubulé et, de là, l'hydrogène passe dans un barboteur à acide sulfurique et dans une série de tubes à chlorure de calcium concassé et de potasse en pastilles. Finalement, il traverse un compte bulles à huile de vaseline. Tous ces tubes et barboteurs sont soudés entre eux et réalisent une étanchéité parfaite. Ces différentes parties sont visibles sur la photographie.

3° Appareil à Catalyse (1)

Après les appareils de purification, est un second compte-bulles à huile de vaseline. Celui-ci est placé en dérivation dans un double but : tout d'abord, permettre de purger le purificateur en fermant le robinet R^2 et ouvrant le robinet R^1 ; de cette façon, l'hydrogène impur est évacué au dehors, sans avoir à pénétrer dans l'appareil à catalyse, et ensuite, il indique les dépressions accidentelles provenant d'un débit insuffisant de la bombe (le liquide monte dans la boule supérieure) ou les surpressions occasionnées par une obstruction du tube à catalyse (l'hydrogène s'échappe par le barboteur).

De plus, ce compte-bulles permet de régler l'ouverture du robinet R^3 , donnant accès à un supplément d'hydrogène en rapport avec le débit que l'on veut obtenir dans le tube à catalyse. (Cf fonctionnement de l'appareil).

L'hydrogène purifié arrive dans le tube à catalyse par l'intermédiaire de deux capillaires, permettant de faire le vide dans l'appareil. Cette partie est une des plus délicates à réaliser, avec celle permettant l'introduction des substances dans le tube laboratoire.

(1) Voir schéma.

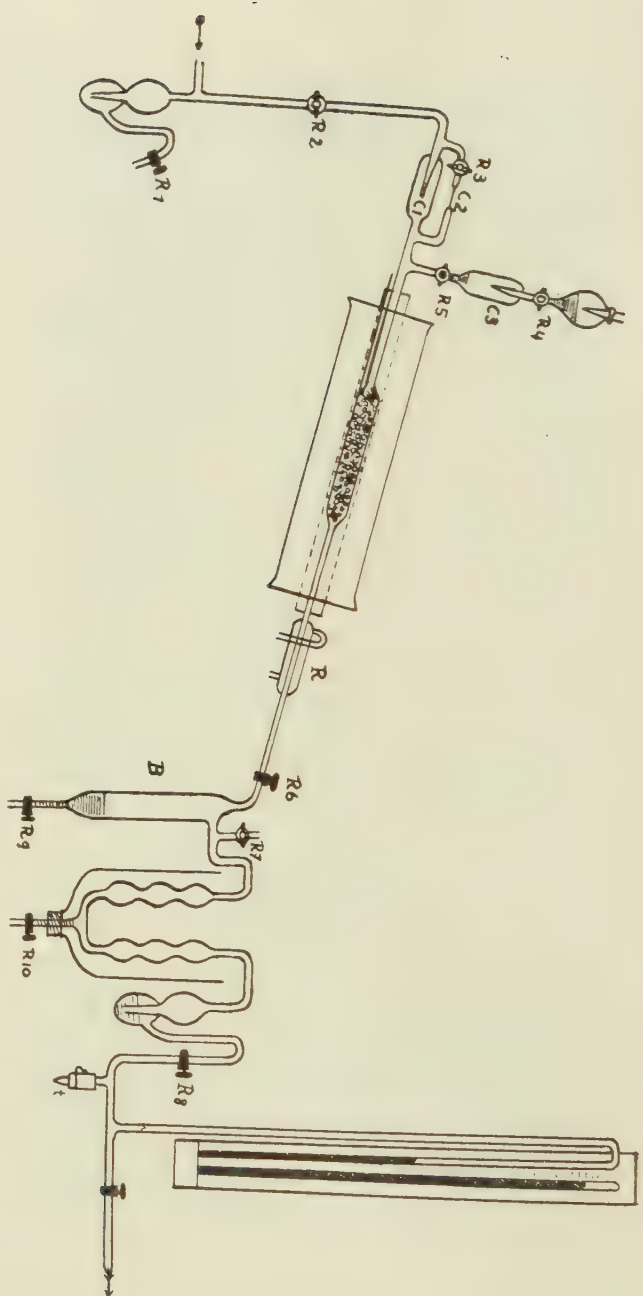


Schéma de l'Appareil pour la Catalyse sous Pression réduite.

Le capillaire C_1 reste toujours en service. C'est l'organe des vides très poussés ; il doit donc être assez fin pour que le débit d'hydrogène qui en résulte permette néanmoins de faire un vide de quelques millimètres de mercure.

Le capillaire C_2 , placé en dérivation, est plus gros. Il est commandé par le robinet R_3 et permet de donner un débit en hydrogène plus fort et variable. Il doit être suffisamment gros pour que l'on puisse faire une opération à la pression ordinaire (réduction du catalyseur).

La substance à traiter est introduite dans le tube à catalyse par une petite boule à brôme, dont la tige est formée par un capillaire très fin C_3 . Pour éviter l'obstruction de celui-ci, la substance est débarrassée des particules solides en suspension, par passage au travers d'une allonge dont l'extrémité est étirée encore plus finement que le capillaire précédent. Le débit est réglé de façon très précise par un système de 2 robinets R^4 et R^5 dont le jeu très variable permet d'assurer un écoulement constant et régulier. En prenant la précaution de toujours maintenir un tampon liquide au-dessus de R^5 , on évite toute rentrée d'air accidentelle, provoquée par le vidage complet de la boule à brôme.

Le laboratoire à catalyse est constitué par un tube de 15-20 $\frac{m}{m}$ de diamètre et de 30 à 35 $\frac{m}{m}$ de long, étiré aux deux extrémités. Il est garni par de la ponce recouverte de catalyseur, et maintenue par deux tampons de laine de verre ; un tampon postérieur empêchant la ponce d'être entraînée en dehors, et un tampon antérieur de 5 $\frac{m}{m}$ de long, servant de chambre de vaporisation. Le tube est placé à l'intérieur d'un four électrique, dans la région centrale où la température est uniforme. Un thermomètre placé entre le tube et la paroi du four, indique une température d'environ 5 à 10° supérieure à celle du catalyseur. Un rhéostat permet d'obtenir la température fixe que l'on désire.

4° Appareil de Condensation

Il comprend :

a) Un petit réfrigérant à eau $R.$, qui condense la plupart des vapeurs qui s'échappent du laboratoire à catalyse et qui évite

l'échauffement du robinet R⁶. Il est bon de laisser entre le four et ce robinet une longueur de tube double de celle du réfrigérant, de façon qu'au cas où une cristallisation de la substance réduite viendrait à se produire et à former bouchon, on puisse, en faisant coulisser le réfrigérant, faire fondre les cristaux par un chauffage convenable.

b) Une burette B, où se rassemble la majeure partie des produits de la réaction, avec un robinet de vidange ;

c) Un tube à boules, en U, placé dans une cloche que l'on peut remplir d'un mélange réfrigérant (glace+sel ; —neige carbonique ; —air liquide), dans les cas où l'on opère sur des substances très volatiles.

Un compte-bulles à huile de vaseline est placé à l'extrémité et permet de se rendre compte de la quantité de gaz qui s'échappe de l'appareil.

Un tube latéral T est en communication par l'intermédiaire du robinet R⁷, avec un gazomètre à hydrogène purifié. Il permet :

1^o De prélever les liquides condensés dans la burette et le tube en U, sans casser le vide dans le tube à catalyse ;

2^o De faire une rentrée d'hydrogène dans l'appareil, quand on laisse refroidir le catalyseur, sans être obligé de maintenir le débit de la bombe, ce qui nécessite toujours une surveillance attentive.

Un manomètre différentiel, avec un tube barométrique, est placé sur la conduite. On règle le vide à produire dans l'appareil au moyen d'un tube effilé t, et d'une pince à vis.

Afin d'éviter toute rentrée d'air dans l'appareil, ces différentes parties sont soudées entre elles, et le tout ne forme qu'une seule pièce. Les soudures sont faites sur place à l'aide d'un petit chalumeau à main.

Ce travail assez délicat demande un apprentissage préalable, et avant d'avoir acquis la pratique nécessaire du verre, on est sujet à bien des déconvenues.

Les robinets demandent à être choisis soigneusement et nécessitent un entretien suivi. Avant chaque opération, il est

bon de les dégraisser à fond avec un petit linge de soie imbibé de benzine et de les regraisser régulièrement avec de la graisse de laine. Il faut veiller également à ne pas introduire de graisse dans les capillaires. Nous avons travaillé simultanément avec deux appareils semblables.

Mise en marche - Fonctionnement

Tous les robinets étant fermés, sauf R_1 , on allume la grille du purificateur, et on envoie le courant d'hydrogène. Quand la toile de cuivre est portée au rouge, l'hydrogène peut être alors dirigé dans l'appareil. Pour cela, on ferme R_1 , ouvre R_2 , R_3 , R_6 et R_8 , la pince à vis étant ouverte à fond. Cette manœuvre établit le courant d'hydrogène dans tout l'appareil. On porte alors le four à catalyse à la température voulue en mettant au rhéostat une résistance convenable.

Pendant ces opérations préliminaires, la substance à catalyser est introduite dans la boule à brôme à l'aide de l'allonge filtrante signalée. En créant une légère pression au-dessus du liquide, on en fait pénétrer quelques gouttes, destinées à faire tampon, au-dessus du robinet R_5 .

Ceci fait, on ouvre R_1 , on ferme R_3 et on règle le courant d'hydrogène à la vitesse voulue, suivant l'action et le vide que l'on veut obtenir. Ce débit doit toujours être au moins supérieur à celui demandé par le capillaire C_1 . On met en communication avec la canalisation à vide, en ouvrant R_8 et on ferme doucement la pince à vis, de façon à obtenir une dépression progressive dans l'appareil, jusqu'à ce que le manomètre indique une pression légèrement inférieure à celle désirée.

On tourne ensuite tout doucement le robinet R_3 jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus rien par le compte-bulles en dérivation et que le niveau de l'huile de celui-ci reste constant. On peut alors fermer R_1 .

Si l'établissement du courant d'hydrogène a trop fait baisser le manomètre, on corrige à l'aide de la pince à vis.

La température du catalyseur et le vide étant au point, on envoie le liquide goutte à goutte, en réglant le débit à l'aide du système des deux robinets.

Pour prélever le liquide amassé dans l'appareil condenseur, sans casser le vide et sans interrompre l'opération, on ferme R_6 et R_8 , puis on ouvre R_7 . Le condenseur revient ainsi à la pression ordinaire ; on soutire le liquide par les robinets R_9 et R_{10} .

On referme ceux-ci, ainsi que R_7 . On ouvre R_8 et quand la dépression est suffisamment rétablie, on rouvre enfin R_6 . Tout ceci ne demande que quelques secondes.

Le remplacement du tube à catalyse par un autre s'effectue rapidement. Le tube, coupé à chaque extrémité du four, est retiré et remplacé par un autre que l'on ajuste et soude au chalumeau à main.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES CATALYSEURS

Pierre ponce

Tous les catalyseurs que nous avons employés étaient montés sur de la pierre ponce, de grosseur variable, suivant l'action plus ou moins énergique à obtenir. Pour opérer dans le vide, il convient, si l'on veut avoir un bon rendement en produit transformé, d'opérer le montage du catalyseur sur de la pierre ponce granulée très finement et très régulièrement. Celle-ci s'obtient facilement en concassant de gros grains, en éliminant la poudre à travers une toile métallique, et en prenant les grains qui passent à travers un tamis dont la dimension des trous dépasse à peine celle d'une tête d'épingle.

La ponce employée doit-êtré purifiée avant le montage du catalyseur, pour cela :

1° On immerge les grains dans l'acide sulfurique concentré pendant 2 ou 3 jours (jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux). L'acide se colore en noir foncé tandis que les matières organiques sont en partie détruites.

On lave ensuite les grains de ponce abondamment à l'eau ordinaire. Pour cela la ponce est placée dans un grand flacon à tubulure inférieure par où l'on fait arriver un courant d'eau. Le flacon est fermé par une toile métallique qui laisse évacuer l'eau et évite que les grains de ponce soient entraînés.

On termine par le lavage de la ponce sur un filtre, avec de l'eau distillée, jusqu'à ce qu'il ne s'élimine plus ni chlorures, ni sulfates, et qu'on obtienne un résidu nul à l'évaporation.

Finalement on calcine au rouge dans un four à moufle pour détruire les dernières traces de matières organiques.

Il est bon de ne pas se contenter d'une simple calcination, pour toute purification, car la ponce obtenue serait toute noire, par suite de la carbonisation des substances organiques.

Nous avons utilisé trois sortes de catalyseurs, tous montés sur ponce : le nickel, le cuivre et l'oxyde de platine.

Catalyseur au nickel

La préparation du nickel, quoique très classique, n'en est pas moins une opération très délicate, sur laquelle les auteurs, en général, ne donnent pas beaucoup d'explications.

On part d'un sel de nickel, nitrate ou sulfate, mais pas du chlorure, les traces d'halogènes étant difficiles à éliminer et rendant le catalyseur inactif.

Néanmoins, le nitrate de nickel pur étant d'un prix élevé et livré cristallisé avec 6 molécules d'eau, on peut, en partant du chlorure commercial, obtenir du nickel chimiquement pur, par le procédé suivant :

Dix parties de chlorure de nickel cristallisé sont dissoutes dans l'eau froide, à saturation. On y ajoute cinq parties d'une solution de nitrite de potassium très concentrée et légèrement acidulée par l'acide nitrique. On laisse reposer douze heures et on filtre le cobalt-nitrite précipité. On fait passer dans le filtrat un courant d'anhydride azoteux, provenant de la réaction de deux parties d'acide nitrique sur quatre parties d'acide arsénieux. Quand le liquide ne dépose plus, (après 24 ou 48 heures), il ne contient que des traces de cobalt. On sature alors d'acide chlorhydrique et évapore à sec pour chasser l'acide nitrique formé dans la réaction précédente. Le résidu est repris par le moins d'eau possible, et traité par six ou sept volumes d'une solution saturée de chlorure d'ammonium dans l'ammoniaque. Il se précipite du chlorure de nickel ammoniacal : $\text{Ni Cl}_2, 6 \text{ NH}_3$.

On le calcine à 250°. On obtient du chlorure de nickel anhydre, que l'on redissout dans l'eau, et on renouvelle la précipitation pour éliminer les sels de potassium empruntés aux eaux mères par le premier précipité.

Le chlorure ammoniacal, calciné à nouveau à 250° est dissous dans l'eau et précipité par l'oxalate d'ammoniac. On chauffe

ce précipité au rouge faible dans un courant d'hydrogène. Il reste du nickel pur. (1).

On n'a plus qu'à redissoudre celui-ci dans l'acide nitrique, pour avoir le nitrate absolument pur.

En partant du nitrate, nous avons préparé le catalyseur au nickel, par trois procédés différents.

a). — Précipitation à l'état d'hydrate :

Deux cents grammes de nitrate de nickel sont dissous dans deux litres d'eau et additionnés à l'ébullition d'une solution de soude en quantité théorique. Le précipité formé se décante très rapidement, et on peut effectuer de cette façon trois ou quatre lavages avec deux litres d'eau portés chaque fois à l'ébullition. Mais quand le précipité arrive à un certain degré de pureté, il ne se décante plus et la purification devient très pénible. En filtrant sur papier, il faut 2 jours pour un lavage ; en filtrant sur toile et sur vide on peut aller un peu plus vite. Nous avons trouvé, par hasard, que le crêpe de Chine convenait particulièrement bien pour cette filtration sous vide. On arrive à faire un lavage avec deux litres d'eau en 2 ou 3 heures, la masse d'hydrate étant délayée chaque fois dans l'eau bouillante. On poursuit le lavage jusqu'à ce que les eaux ne donnent plus de coloration bleue avec la diphénylamine en solution sulfurique.

Un autre procédé de purification de l'hydroxydé, beaucoup plus long, mais plus pratique en ce sens qu'il ne demande aucune surveillance, ni manipulation, consiste à mettre la bouillie d'hydrate dans un dialyseur. On n'a qu'à remplacer l'eau de celui-ci chaque matin.

b). — Précipitation à l'état de carbonale.

Ce procédé est assez avantageux, parce que le carbonate de nickel ne forme pas une masse aussi gélatineuse et colloïdale que l'hydrate. Les lavages sont donc plus rapides. On opère

(1) Ann. Ch. Phys ; 1905 ; 6 ; p. 534.

comme dans le cas précédent, la solution de nitrate étant précipitée par du carbonate de soude.

c). — Précipitation à l'état d'oxyde.

Quand on a du nitrate de nickel absolument pur, ce procédé convient le mieux, parce qu'il est très rapide. On calcine simplement le nitrate dans un grand creuset, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. On agite continuellement avec un gros fil de nickel de façon à avoir une calcination bien homogène, et un oxyde en poudre impalpable. L'oxyde refroidi est placé sur un petit filtre et lavé plusieurs fois à l'eau bouillante. Il est alors prêt pour le montage sur ponce.

Ces catalyseurs obtenus par trois voies différentes se sont montrés d'activité à peu près semblable. Néanmoins, celui préparé à partir de l'hydrate a une activité un peu plus forte que les deux autres. Celui qui provient de l'oxyde par calcination du nitrate est le moins actif. Il faut bien croire que cette activité est en relation directe avec le degré de division du catalyseur.

Il existe une méthode de préparation de l'hydroxyde de nickel par électrolyse, qui donne d'après l'auteur un nickel d'activité incomparable. On électrolyse une solution à 5 ou 10% de phtalate de sodium (contenant un léger excès d'acide phtalique), à 17-25°, avec une plaque de cuivre comme cathode et de nickel comme anode. La densité du courant est de 1 ampère par 100 $\frac{cm^2}{m^2}$. L'hydroxyde se précipite aux alentours de la cathode (1).

Montage sur ponce

L'hydrate, le carbonate, ou l'oxyde de nickel est additionné de la quantité d'eau nécessaire pour en faire une bouillie assez épaisse, que l'on rend parfaitement homogène par une bonne agitation.

La bouillie placée dans une capsule est additionnée de la quantité calculée de pierre ponce. On mélange bien le tout et

(1) H. Inoue : J. Chem. Ind. Japan : 1923 ; t. 26 ; p. 1316.

on évapore à l'étuve, en remuant très souvent pour avoir une bonne répartition. Après dessiccation complète il ne doit pas rester d'oxyde en poudre au fond de la capsule, et les grains de ponce doivent être recouverts uniformément.

Réduction de la ponce nickelée

Celle-ci est réduite au fur et à mesure des besoins, dans le tube même qui doit servir à la catalyse. Pour cette réduction, on commence par chasser tout l'air de l'appareil, en y faisant plusieurs vides successifs, suivis de rentrées d'hydrogène.

On porte ensuite le tube à la température choisie, d'après l'action à faire produire au catalyseur dont l'activité est, en effet, inversement proportionnelle à celle-ci. Brunel (1) indique 270 à 280° et c'est cette température que nous avons adoptée en général.

Elle donne un catalyseur d'une bonne activité, qui peut effectuer toute sorte de travaux et maintenir longtemps son action.

Catalyseur au Cuivre

Nous avons employé le cuivre à la fois comme catalyseur d'hydrogénation et de déshydrogénation.

Celui-ci a été préparé d'après la méthode de Sabatier (2) en partant de l'hydrate noir tétracuvrique, obtenu en précipitant une solution cuivrique bouillante par la potasse. Le précipité est lavé et purifié aussi complètement que l'hydrate de nickel. Le montage sur ponce s'effectue de la même manière.

La ponce cuivrée est réduite à la température de 180°, dans un lent courant d'hydrogène pour éviter l'incandescence du métal. Le cuivre, une fois réduit, a une couleur rouge-violacée.

Catalyseur au Platine

Nous avons utilisé comme catalyseur l'oxyde de platine monté sur ponce. L'oxyde de platine a été employé la première fois

(1) Brunel : Ann. Ch. Phys ; 1905 (8) p. 205.

(2) Sabatier : C. R. 1897 ; t. 125 ; p. 101.

par Voorhees et Adams (1) seulement pour des hydrogénations en milieu liquide. MM. Grignard et Escourrou (2) ont montré que c'était également un bon catalyseur en milieu gazeux. Nous l'avons employé pour la réduction des chlorures d'acides, à la place du nickel, à cause de son inaltérabilité vis à vis de l'acide chlorhydrique.

Nous l'avons préparé par le procédé classique :

A une solution d'acide chloroplatinique correspondant à deux grammes de platine dans 10 ccs d'eau, on ajoute 40 grammes de nitrate de soude. On chauffe doucement, jusqu'à évaporation complète de l'eau, en agitant continuellement. Il se dégage des vapeurs blanches (eau + acide chlorhydrique). Durée un quart d'heure environ. La masse jaune or prend l'aspect d'une matière sablonneuse n'adhèrent plus du tout à la capsule. On augmente le chauffage ; la masse fond peu à peu, en même temps qu'elle noircit et il se dégage des vapeurs rutilantes d'oxydes d'azote qui font mousser la masse liquide. Ce dégagement dure un quart d'heure environ après quoi la fusion devient tranquille. On porte alors la masse vers 500°. Le liquide brun contient en suspension l'oxyde de platine qui s'est précipité. On laisse refroidir ; tout se prend en une masse solide qui fait corps avec la capsule qui doit être assez grande pour éviter les pertes par projection.

La masse solide est additionnée de la quantité d'eau nécessaire pour la dissoudre. Le précipité d'oxyde de platine est lavé à fond par décantation, jusqu'à l'élimination du nitrate. Une partie de l'oxyde forme avec les eaux de lavage une solution colloïdale noire. On met ces eaux de côté pour une récupération ultérieure.

Nous avons choisi la température de 500° comme température de préparation de l'oxyde parce que c'est celle qui donne le meilleur catalyseur d'hydrogénation (3).

L'oxyde formé répond à la formule $\text{Pt O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. et possède

(1) Voorhees et Adams : Am. Chem. Soc. ; 1922 ; p. 1397.

(2) Grignard et Escourrou : Loc. cit.

(3) Adams et Schreiner : Am. Ch. Soc ; 1923 ; t. 45 ; p. 2.171.

les propriétés suivantes : insoluble dans l'eau régale, l'acide nitrique ou chlorhydrique concentré. Facilement soluble dans l'acide chlorhydrique ou bromhydrique contenant un agent réducteur comme SO_2 .

Pour le montage sur ponce, on met l'oxyde en suspension dans l'eau et on ajoute une quantité de ponce finement granulée et calculée de façon à avoir un catalyseur à 10 %. On évapore à siccité au bain-marie en agitant constamment pour avoir une bonne répartition de l'oxyde et éviter qu'il n'adhère au fond de la capsule.

Ce catalyseur est excellent et ne possède pas l'inconvénient d'un empoisonnement rapide comme le nickel. Il ne nécessite aucune réduction préalable et résiste aux rentrées d'air.

DEUXIÈME PARTIE

HYDROGÉNATION DU CYANURE DE BENZYLE SUR LE NICKEL SOUS PRESSION RÉDUITE

PHÉNYLÉTHANALDIMINE PHÉNYLÉTHYLHYDRAMIDE

I

Généralités

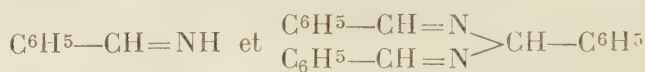
Au début de nos travaux sur la catalyse dans le vide, nous avons repris les expériences de M. Escourrou (1), sur l'obtention des imines, par réduction ménagée des nitriles ; nous ne poursuivions d'autre but que d'étudier les conditions de fonctionnement de notre appareil.

M. Escourrou avait réalisé l'hydrogénation du cyanure de benzyle sur l'oxyde de platine, et celle du benzonitrile sur le nickel. Comme nous ne possédions pas alors de platine, nous avons effectué ces deux réductions sur le nickel et nous avons pu

(1) Escourrou : Thèse doctorat es-sciences. Lyon 1925.

ainsi nous rendre compte de la différence d'action de ces deux catalyseurs.

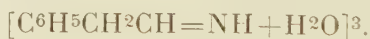
Alors que nous sommes arrivés au même résultat avec le benzonitrile (c'est-à-dire obtention de la benzaldimine et de son produit de condensation, l'hydrobenzamide),



nous avons trouvé, au contraire, des résultats tout différents dans la réduction du cyanure de benzyle, même en opérant dans les conditions prescrites par l'auteur.

M. Escourrou a réalisé cette hydrogénation sur un catalyseur à l'oxyde de platine, à 200° et sous 220 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}.$

Le liquide recueilli passait à la rectification à 212°-214° sous 750 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}.$ C'était l'imine qui donnait un chlorhydrate fondant vers 180° avec sublimation et s'hydrolysait par l'eau alcaline en donnant l'aldéhyde phényléthylque. Cette imine, abandonnée à l'air, donne un produit de condensation cristallisé, le même que celui que donnerait l'aldéhyde avec l'ammoniaque, c'est-à-dire un aldéhydate :



II

Partie expérimentale

Nous avons repris cette opération dans les mêmes conditions de température et de pression (200°-220 $\frac{m}{m}$) mais avec un catalyseur au nickel, obtenu par réduction de l'hydrate à 270°.

Nous sommes arrivés aux résultats suivants :

1° Le catalyseur est noyé.

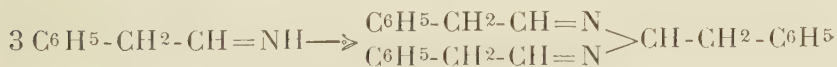
2° Il y a formation d'une très petite quantité d'imine, à côté de beaucoup d'amines primaire et secondaire.

3° Il y a obstruction du tube de sortie de l'appareil par des cristaux jaunes, qui se retrouvent dans le résidu de la rectification.

Nous croyions avoir affaire, au début, à de l'acide phénylacétique. Mais ces cristaux sont insolubles dans l'éther, ce qui permet de les purifier, alors que l'acide phénylacétique est soluble.

Après purification, ils fondent à 128°-130°, alors que l'acide fond à 76°₅.

Nous avons identifié ce corps comme un produit de condensation de trois molécules d'imine, avec perte d'une molécule d'ammoniac.



Il n'est autre que l'hydramide de l'aldéhyde phénylacétique : or, on sait que seuls les aldéhydes aromatiques nucléaires se condensent avec l'ammoniaque pour donner des combinaisons, qui sont des hydramides.

Les autres aldéhydes, dont le groupement fonctionnel est aliphatique, ne donnent pas d'hydramide. Ils se condensent

néanmoins avec l'ammoniaque mais d'une autre façon, pour donner des trimères cristallisés avec 3 molécules d'eau et appelés aldéhydats d'ammoniac.



C'est ainsi qu'avec la benzaldimine, M. Escourrou a bien obtenu le complexe du type hydramide :



de même qu'avec la phényléthanalimine, il a obtenu le polymère, type aldéhydate :



Mais en opérant dans les mêmes conditions, nous obtenons pour cette imine l'autre complexe, l'hydramide, qu'il ne semblait pas possible d'obtenir jusqu'à présent.

Nous avons fait varier, dans la suite, les conditions de température et de pression, dans notre mode opératoire. Nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

1^o L'emploi du vide, quoique permettant d'abaisser notablement la température de catalyse, ne permet cependant pas de l'abaisser au-dessous d'une certaine limite, plus élevée que le point d'ébullition de la substance sous la pression considérée.

C'est ainsi que dans le cas du cyanure de benzyle, une température inférieure à 200° ne donne pas de bons résultats, même sous un vide de 50 $\frac{m}{m}$, sous lequel le cyanure de benzyle bout aux environs de 140°.

2^o Avec une pression supérieure à 50 $\frac{m}{m}$, la réduction va trop loin, et on ne peut la limiter par un abaissement de température. Il se forme cependant des quantités appréciables d'imine, mais à côté de beaucoup d'amines primaire et secondaire. Le mauvais rendement en imine provient surtout du fait que celle-ci n'est pas stable dans ces conditions et qu'elle se décompose dès sa

(1) Aschan : Ber ; 1915 ; t. 48 ; p. 874, et Bull. ; 1916 ; p. 549.

naissance, avec perte d'ammoniac, pour donner un corps du type hydramide, qui cristallise dans l'appareil.

3° Sous une pression de 50 $\frac{m}{m}$, et à 200°, l'imine produite est stable. Il ne se forme plus d'hydramide. Nous avons trouvé pour cette imine les mêmes propriétés que M. Escourrou. A l'air, elle se polymérise avec fixation d'eau, pour donner un aldéhydate.

4° Au-dessous de 50 $\frac{m}{m}$, la catalyse n'est plus assez active pour pouvoir juger des résultats obtenus.

Hydramide Phényléthylique

Ce trimère est un corps solide cristallisé, blanc. Il est soluble dans le milieu réactionnel et insoluble dans l'éther, ce qui permet de le purifier; un peu soluble dans l'alcool. Il se forme par action de la chaleur seule sur l'imine avec perte d'ammoniac.

Il reste comme résidu de la distillation de la phényléthanal-dimine. Il fond à 128°-130°.

Le polymère aldéhydate fond à 83°-85°.

Analyse :

1° *Dosage d'azole :*

Substance : 0g211.

N = 0g0168.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{24}H^{24}N^2$
	—	—
N %	8	8,2

2° *Dosage pour C et H :*

Substance : 0g257.

CO² : 0g7938 H²O : 0g1646.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{24}H^{24}N^2$
	—	—
C %	84.23	84.7
H %	7.11	7.05

Conclusion

Du fait que pour obtenir l'imine, en réduisant le cyanure de benzyle sur le nickel, nous devons opérer avec une pression bien inférieure à celle employée par M. Escourrou sur l'oxyde de platine (50 $\frac{m}{m}$ au lieu de 220 $\frac{m}{m}$) nous devons conclure naturellement à une différence notable entre l'activité du nickel et celle de l'oxyde de platine, ce dernier ayant une action plus modérée.

Cette remarque est du reste bien soutenue par ce fait, que M. Escourrou, pour obtenir l'imine du benzonitrile sur le nickel, a dû opérer avec un vide très poussé de 10-12 $\frac{m}{m}$.

Grâce à cette très grande activité du nickel, nous avons pu obtenir un nouveau polymère de la phényléthanaldimine, ou ce qui revient au même, un nouveau produit de condensation de l'aldéhyde phénylacétique avec l'ammoniaque.

En opérant à la température de 200° et sous un vide compris entre 50 et 200 $\frac{m}{m}$, nous avons montré que la phényléthanaldimine se polymérise avec perte d'ammoniac, pour donner le complexe inattendu, de même type que dans la série purement aromatique :



TROISIÈME PARTIE

RÉDUCTION CATALYTIQUE DES PHÉNOLS SOUS PRESSION RÉDUITE

CHAPITRE PREMIER

I

Introduction

Les premiers travaux sur la réduction catalytique des phénols sont dûs simultanément à Sabatier et Senderens (1) et à Van der Laan (2). Ces auteurs ont hydrogéné le phénol, en milieu gazeux, sur le nickel, et ils ont obtenu du cyclohexanol, mélangé à des quantités notables de cyclohexanone. Ils attribuent ce fait à l'action dédoublante du nickel, sur l'alcool :



Ils opèrent à 215°-230°, et suivant qu'ils veulent obtenir le cyclohexanol ou la cyclohexanone à l'état pur, ils envoient le mélange obtenu soit sur du nickel, avec de l'hydrogène à 140°-150°, soit seul sur du cuivre à 300°.

La même année, Brunel (3), en utilisant la technique de

(1) Sabatier et Senderens : C. R : 1903., T. 137., p. 1025.

(2) Van der Laan : Acad. Scienc. Amsterdam ; 27 oct. 1903.

(3) Brunel : C. R., 1903., t. 132., p. 211 et t. 137., p. 1268.

Sabatier, hydrogène le phénol en cyclohexanol pur. Il opère à température plus basse, vers 170°-175°, et observe la formation de cyclohexanone à température plus élevée. Il attribue également ce fait à une réaction secondaire. Le même auteur transforme le thymol et le carvacrol en alcools saturés correspondants, sans cétones, en opérant respectivement à 185° et à 200°.

En 1905, Sabatier et Mailhe (1) réduisent les trois crésols. L'ortho et le paracrésol ne donnent que des traces de cétones, tandis que le dérivé méta en donne d'autant plus que la température est plus élevée.

Hollman, Van der Laan et Slijper (2) opèrent la réduction du phénol, à 140°-150°, par le procédé Sabatier, et obtiennent un mélange d'alcool et de cétone. Ils n'arrivent pas à faire disparaître cette dernière par un nouveau passage sur le catalyseur.

Sabatier et Mailhe (3) réduisent ensuite les trois Xylénols : les diméthyl-1—3 phénol-4, et diméthyl-1—4 phénol-2, donnent les alcools avec un bon rendement; le diméthyl-1—2 phénol-4, au contraire, donne les 2/3 d'orthoxylène.

Freundler (4), en suivant la technique de Brunel, prépare le cyclohexanol. Un instant il pense avoir obtenu le di ou tétra-hydrophénol. Mais il se rend compte qu'il n'en est rien et confirme les résultats de Sabatier et Senderens.

Ensuite viennent les travaux d'Ipatief (5) sur l'hydrogénation en milieu liquide, sous pression et à hautes températures, sous l'influence de différents métaux catalyseurs. Dans ces conditions, le phénol donne du cyclohexanol et parfois de la cyclohexanone. Les oxydes de nickel donnent de meilleurs résultats que le métal réduit.

En 1908, Sabatier et Mailhe (6) appliquent leur méthode aux

(1) Sabatier et Mailhe : C. R., t. 140., p. 350., 1905.

(2) Hollmann, Van der Laan et Slijper : T. Ch. P. B., 1905., t. 24., p. 19.

(3) Sabatier et Mailhe : C. R. 1906., t. 142., p. 553.

(4) Freundler : Bull. ; 1906., t. 35., p. 541.

(5) Ipatief : J. Soc. Phys. Chim. R : 1906., t. 38., p. 75 et 1907., t. 39., p. 693. Bull. T. IV, p. 846.

(6) Sabatier et Mailhe : C. R., 1908., t. 146., p. 1193.

polyphénols. En opérant à température aussi basse que possible, ils obtiennent les polyalcools, et ne signalent pas la formation de cétones.

Par le même procédé, Henderson et Boyd (1), réduisent en alcools correspondants le 3-5 diéthylphénol, et le thymo-quinol qui donne le menthane-di-ol-2-5.

Darzens et Rost (2) appliquent la méthode de Sabatier aux phénols à structure compliquée : le méthylbutylphénol 2-4-1, le parabutylphénol, et le diméthylbutyl-2-6-4 phénol-1. Ils obtiennent les alcools saturés correspondants, en opérant vers 130°.

Toujours par le même procédé, Skita et Ritter (3), en opérant à 190°-200°, transforment le phénol et le métacrésol en un mélange d'un peu de carbure, beaucoup de cétone et peu d'alcool. Ils concluent à la réversibilité de la réaction, et à l'impossibilité d'une réduction complète.

Willstaetter et Hatt (4), en réduisant le phénol par le noir de platine, dans l'acide acétique, obtiennent un mélange de cyclohexane et de cyclohexanol, sans cyclohexanone.

Brochet (5), en opérant avec le nickel noyé, à 100-150°, et avec une bonne agitation, réduit le phénol et les trois crésols intégralement en alcools, sans cétones, sous une pression de 25 atmosphères.

Puis Ipatief (6) applique sa méthode aux phénols ou éthers phénoliques, ayant une chaîne latérale non saturée.

L'anéthol, sous 50 atmosphères et à 95°, donne le dihydro-anéthol ; à 200°, la chaîne latérale est coupée.

Par le même procédé, Osterberg et Kendahl (7) préparent du cyclohexanol à partir du phénol.

(1) Henderson et Boyd : Ch. Soc ; 1910., t. 99., p. 2.169 et t. 97., p. 203.

(2) Darzens et Rost : C. R ; 1911., t. 152., p. 607.

(3) Skita et Ritter : Ber ; 1911., t. 44., p. 668.

(4) Willstaetter et Hatt : Ber ; 1912., t. 45., p. 1471.

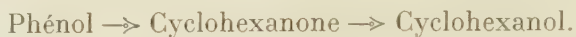
(5) Brochet : Bull.; 1913., t.13., p. 198 et Bull.; 1922., t. 31., p.1270.

(6) Ipatief : Ber ; T. 46., p. 3.589 et Bull. ; 1915., t. 18., p. 25.

(7) Osterberg et Kendahl : Am. Chem. Soc. ; 1920., t. 42., p. 2.616.

Senderens et Aboulenc (1), en réduisant les trois diphénols, sous 30 atmosphères, obtiennent en général, les di-ols correspondants.

En 1921, MM. Vavon et Détrie (2) réduisent le phénol par le noir de platine, dans différents solvants. Ils obtiennent un mélange de cétone, d'alcool et de carbure et montrent que la cyclohexanone provient d'une réaction intermédiaire.



En opérant avec l'oxyde de platine, Voorhès et Adams (3) réduisent le phénol en cyclohexanol, avec un peu de benzène.

Armstrong et Hilditch (4) en réduisant le phénol sur le nickel, à 150°-190° et sous pression, en présence de carbonate de soude comme « Promoter », obtiennent du cyclohexanol contenant 5 % de cétone.

Skita (5) pour expliquer la formation de cétone admet une cétonisation du phénol. En réduisant les 3 crésols sous 3 atmosphères, avec du platine colloïdal en suspension dans une solution aqueuse de gomme arabique, en présence d'acides chlorhydrique et acétique, il obtient les méthyl-cyclohexanols. Au contraire, en milieu neutre, il obtient les trois cétones correspondantes avec des traces d'alcools.

En mai 1923, M. Vavon continue avec Berton (6) le travail commencé avec Détrie sur le mécanisme de l'hydrogénation des phénols. Ces auteurs ont pu capter, avec de bons rendements, pour les crésols comme pour le phénol, les cétones qui se forment intermédiairement.

Nous reviendrons sur ce travail, qui constitue le point de départ de nos recherches.

(1) Senderens et Aboulenc : C. R ; 1921., t. 173., p. 1365.

(2) Vavon et Détrie : C. R ; 1921., t. 172., p. 1231 — Détrie : Thèse ; Nancy 1920.

(3) Voorhès et Adams : Am. Chem. Soc ; 1922., t. 44., p. 1.397.

(4) Armstrong et Hilditch : Pr. Roy. Soc ; T. 102., p. 21.

5 Skita : A ; 1923., 3., t. 431., p. 1-29.

(6) Vavon et Berton : Bull. 1923., t. 33., p. 523.

Enfin, tout récemment, MM. Kling et Florentin (1) ont fait agir sur les phénols l'hydrogène sous pression, en présence de catalyseurs. Dans ces conditions, les phénols sont plus ou moins rapidement transformés en carbures aromatiques.

II

Généralités

Comme il ressort de notre étude bibliographique, M. Vavon et ses élèves (2) ont été les premiers à montrer que, dans la réduction des phénols, la formation de cétone, observée par différents auteurs, n'était pas due à une réaction secondaire, mais constituait au contraire la réaction principale, phase intermédiaire par laquelle passaient les phénols avant de donner les cyclohexanols correspondants.

Nous examinerons certains points de leur travail qui nous permettront de tirer plusieurs hypothèses importantes pour la marche de nos recherches.

Par des méthodes de dosage appropriées, du phénol et de la cyclohexanone, ces auteurs ont suivi la marche de la réduction au fur et à mesure de la fixation d'hydrogène. Ils ont constaté que la quantité de cyclohexanone formée, augmentait assez rapidement au début de l'hydrogénation, atteignait une certaine concentration maxima, et disparaissait brusquement en fin d'opération. Le maximum de cétone observé varie avec le solvant employé, mais reste toujours assez faible : il est de 13,4 % dans l'alcool, et de 20,8 % dans l'éther.

Détrie (3) en étudiant comparativement les vitesses d'hydrogénation du phénol et de la cyclohexanone, a constaté que la double liaison cétonique se réduisait beaucoup plus vite que

(1) Kling et Florentin : Bull. 15 mai 1927.

(2) Vavon, Détrie et Berton : loc. cit.

(3) Détrie : Thèse doctorat. Nancy 1920.

celles du noyau phénolique, comme l'indique le tableau suivant :

7 gr. de corps + 50 ccs de solvant + 1 gr. de noir de platine.

Solvant	Durée de l'hydrogénation.	
	Cyclohexanone	Phénol
Acide acétique	7' $\frac{1}{4}$	13'
Acétate d'éthyle	9' $\frac{1}{4}$	20'
Ether	10' $\frac{1}{2}$	20' $\frac{1}{2}$
Alcool	23'	44'

De la même façon, en hydrogénant un mélange de 27 gr. de phénol et de 22 gr. de cyclohexanone, et en arrêtant l'hydrogénation quand 11 litres d'hydrogène ont été fixés, il reste 21 gr. de phénol et seulement 4 gr. de cyclohexanone.

Quelque soit le solvant, la cétone se réduit donc deux fois plus vite que le phénol.

D'après ces résultats, les auteurs (1) ont admis le mécanisme suivant, qui explique la faible concentration de la cétone produite, et son apparition fugitive.

Au début, le phénol donne un tant soit peu de cétone ("soit que la forme cétonique préexiste en petite quantité dans le phénol, soit qu'elle apparaisse après fixation d'une ou de deux molécules d'hydrogène).

Soit C^1 et C^2 les concentrations respectives de ces deux corps en présence, et k^1, k^2 , deux facteurs de partage de l'hydrogène entre eux. On peut admettre qu'ils vont s'hydrogéner avec les vitesses :

$$V^1 = k^1 C^1 \text{ pour le phénol.}$$

$$V^2 = k^2 C^2 \text{ pour la cétone.}$$

Or $k^1 C^1$ représente encore la quantité de cétone produite

(1) Berton : Thèse doctorat, Nancy 1924.

à chaque instant par le phénol. Le maximum de cétone aura donc lieu lorsque :

$$k^1 C^1 = k^2 C^2.$$

Comme, d'après l'expérience, k^1 est plus petit que k^2 , il en résulte que l'on aura toujours :

$$C^2 < C^1.$$

Conclusions

De l'ensemble de ces résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° La concentration en cyclohexanone sera toujours inférieure à la concentration en phénol.

2° Par suite, il sera impossible de faire passer la totalité du phénol à l'état de cyclohexanone.

3° Tant que la quantité de phénol réduit sera égale ou inférieure à celle correspondant au maximum de cétone possible, on devrait obtenir un rendement quantitatif en cyclohexanone. Mais, si on dépasse cette limite, le rendement devrait diminuer par suite de la formation de cyclohexanol, et plus la quantité de phénol réduit dépassera la valeur du maximum, plus la concentration en cétone devrait être faible.

Nous avons appliqué aux phénols la méthode d'hydrogénation sous pression réduite, dans l'espoir de soustraire la cétone qui prend naissance à une action réductrice plus poussée du catalyseur, et d'éviter ainsi son passage à l'état de cyclohexanol.

Mais, d'après ce qui précède, il était probable que le bon rendement en cétone devait dépendre du maximum que les travaux de Vavon et ses élèves laissent prévoir. Nous avons déterminé les conditions opératoires pour obtenir ce maximum. Nous avons pu, de cette façon, réduire quantitativement le phénol en cyclohexanone.

Ce travail nous a de plus amené à des résultats intéressants

au point de vue théorique, car ils permettent d'expliquer d'une façon simple et nette, le mécanisme de l'hydrogénation des phénols. Effectivement, nous avons montré que la cyclohexanone, obtenue par notre mode opératoire, préexistait sous sa forme énolique, résultant ainsi de la fixation sur le phénol de deux molécules d'hydrogène. Autrement dit, nous avons obtenu non pas la cyclohexanone, mais le tétrahydrophénol. Cet émol étant très peu stable, il a fallu l'action très modérée et stabilisante du vide, pour nous permettre de le saisir.

Nous avons également étendu cette technique aux cas du paracrésol et du carvacrol, qui nous ont donné quantitativement les cétones correspondantes sous leur forme énolique.

CHAPITRE II

DOSAGE DU PHÉNOL ET DE LA CYCLOHEXANONE

Pour nous permettre de suivre la réduction du phénol, il nous fallait une méthode rapide pour doser celui-ci, ainsi que la cétone qui prenait naissance. Dans les deux cas, nous sommes adressés à des méthodes volumétriques suffisamment précises, et qui possèdent de plus l'avantage de ne pas être influencées quand on opère sur les mélanges fournis par la réduction.

Dosage du Phénol

Nous avons utilisé les deux méthodes suivantes :

1^o *Méthode de Bader* (1) :

Le phénol est dosé par une solution titrée de soude, en présence de trinitrobenzène comme indicateur. En présence d'un excès de soude, la couleur passe du jaune clair au jaune rougeâtre. L'auteur indique de ne pas dépasser 20 gr. de phénols par litre de solution à titrer. Détrie (2), qui a employé la méthode, recommande de ne pas diluer à plus de 0 gr. 1 dans 15 ccs. On emploie de la soude demi-normale. La cyclohexanone n'influe pas sur le dosage à condition de ne pas excéder le quart du phénol.

Cette méthode donne d'assez bons résultats, mais elle manque un peu de précision à cause du virage qui n'est pas net. Nous lui préférons de beaucoup la méthode suivante, à l'iode.

(1) Bader : Zeitschrift de Frésenius ; 1892, T. 31., p. 58.

(2) Détrie : loc. cit.

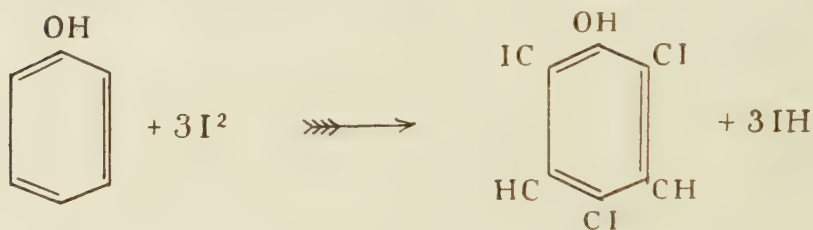
2^o Méthode aux halogènes.

La méthode consiste à faire réagir le brôme ou l'iode en excès sur le phénol, et à titrer l'excès d'halogène (1).

Messenger et Vortmann (2) traitent par l'iode en présence de soude. Mais leurs résultats ne sont pas satisfaisants.

Wilkie (3) obtient les meilleurs résultats en opérant en présence de bicarbonate de soude. Cette méthode a encore été modifiée par Redmann, Weith et Brock (4) et donne d'excellents résultats. Le principe est le suivant :

Le phénol absorbe très rapidement par simple agitation en présence de bicarbonate de soude et d'un excès d'iode, six atomes de cet halogène. On se place ensuite en milieu légèrement acide pour titrer l'excès d'iode par l'hyposulfite.



Le bicarbonate a pour but de fixer l'acide mis en liberté. La précision est de 0,2 % avec des solutions phénoliques très diluées.

La méthode s'applique encore aux crésols : le méta crésol absorbe six atomes d'iode, l'ortho et le para n'en absorbent que quatre.

Nous avons opéré sur des prises d'essai de concentration telle que la fixation d'iode ne dépasse pas 20 ccs. de liqueur d'iode N/10. Pour cela on prélève environ 0 gr. 4 à 0 gr. 5 de phénol, que l'on dilue à 100 ccs avec de l'eau. On prélève 5 ccs de cette solution, que l'on additionne de 50 ccs d'une solution de bi-

(1) Ditz-Cedivoda : Z. ang. Ch ; 1899., XII., 1873—Siegfried-Zimmermann : Bioch. Zeit ; 1910, XXIX, 368—Ditz-Bandach : Bioch.-Zeit ; 1911, t. 37, p. 273.

(2) Messenger et Vortmann : Ber ; 1890., t. 23., p. 2.753.

(3) Wilkie : J. Soc. ch. ind. ; 1911, t. 30., p. 398.

(4) Redmann, Weith et Brock : Chem. Neue ; 1914., t. 110., p. 168.

carbonate à 10 % environ, et de 20 ccs d'iode N/10. Le tout est placé dans un flacon émeri, et agité pendant cinq minutes mécaniquement.

On acidule ensuite avec précaution par de l'acide sulfurique dilué, et on titre l'excès d'iode par une liqueur d'hyposulfite, en présence d'empois d'amidon.

Le phénol, dosé par cette méthode, titrait 99,2 %.

Berton (1) a montré que le dosage n'était pas influencé, ni par la cyclohexanone, ni par le cyclohexanol. Nous avons vérifié que l'on pouvait doser très exactement le phénol, en présence de 10 fois son poids de cyclohexanone et de quarante fois son poids de cyclohexanol.

Dosage de la Cyclohexanone

Il existe plusieurs méthodes de dosage.

1^o La méthode de Hollemann (2) qui consiste à condenser la cyclohexanone avec la benzaldéhyde, sous forme de dibenzylidène cyclohexanone. Mais la condensation n'est pas totale, même en présence d'éthylate de sodium (3).

2^o MM. Vavon et Détrie condensent la cyclohexanone avec le pipéronal. Il se forme le dipipéronylidène-cyclohexanone : $C_{22}H_{18}O_5$, fondant à 190°. Si on opère le dosage en présence de phénol, on sature d'abord celui-ci avec de la soude.

3^o La cyclohexanone ou ses homologues, en solution aqueuse ou alcoolique, réagit sur une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine en donnant une oxime, et en libérant une quantité correspondante d'acide chlorhydrique. Cette réaction est quantitative et instantanée à température ordinaire. L'acide mis en liberté est simplement titré par une solution de soude, en présence d'héliantine, ou encore mieux de bleu de bromophénol.

On peut de cette façon doser la cyclohexanone dans tout mé-

(1) Berton : Loc. cit.

(2) Hollemann : Revue des Pays-Bas ; 1905., T. 24., p. 19.

(3) Détrie : Loc. cit.

lange de corps ne réagissant pas avec le chlorhydrate d'hydroxylamine.

C'est la méthode utilisée par Brochet et Cambier (1) pour doser le formaldéhyde, et généralisée par Kleiner (2) pour doser les cétones grasses. Mais la réaction n'est pas quantitative avec ces dernières, de même que chaque fois qu'il se produit un empêchement stérique (3).

C'est également la méthode employée par MM. Vavon et Berton, qui l'ont encore appliquée au dosage des méthylcyclohexanones (4).

On opère avec une solution de cétone à 1 % (on peut alors opérer en solution aqueuse). On fait une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 ‰, et on titre l'acide mis en liberté par une liqueur de soude N/10.

Exemple :

Cyclohexanone : 0 gr. 572 dilué à 50 ccs.

On prélève 10 ccs, et vérifie la non acidité de la solution par du bleu de bromophénol (jaune en milieu acide et bleu en milieu alcalin). On ajoute au moins deux fois la quantité théorique du sel d'hydroxylamine (10 ccs.). Aussitôt la solution vire au jaune.

Volume de soude N/10 employé :

	11 ccs 6 pour essai de 10 ccs
soit :	58 ccs pour essai de 50 ccs

ce qui correspond à 0 gr. 568 de cyclohexanone.

La précision de la méthode est donc de moins de 1 %. Il semble que l'on ait avantage à ne pas diluer la prise d'essai avant l'addition du sel d'hydroxylamine. Berton qui dilue à 100 ccs n'arrive qu'à une approximation de 3 %.

Le dosage n'est pas influencé par la présence du phénol ou du cyclohexanol.

(1) Brochet et Cambier : Bull.; 1895., t. 13., p. 401.

(2) Kleiner : Thèse doctorat ; Nancy 1923.

(3) Vavon et Anziani : Bull.; 1927 janvier.

(4) Vavon et Berton : loc. cit.

CHAPITRE III

RÉDUCTION DU PHÉNOL SOUS PRESSION RÉDUITE

I

Mise en solution du Phénol

L'emploi de substances solides ne permettant pas d'une part d'en régler convenablement le débit, d'autre part ne pouvant liquéfier le phénol par la chaleur à cause de l'étanchéité des robinets de l'appareil qui n'aurait plus été parfaite, il nous fallait trouver un solvant approprié.

Le choix en est assez difficile, car il doit répondre aux conditions suivantes :

1^o Dissoudre la substance considérée en assez forte proportion, de façon à ne pas diminuer sensiblement sa tension partielle de vapeur vis à vis de l'hydrogène.

2^o Avoir un point d'ébullition assez voisin de celui de la substance dissoute, de façon à ne pas s'évaporer le premier ou le dernier, ce qui occasionnerait des variations de concentration et pourrait même provoquer une cristallisation de la substance solide qui obstruerait l'appareil.

3^o Rester complètement étranger aux réactions de la catalyse de façon à être retrouvé intacte après passage sur le catalyseur.

Dans le cas du phénol, nous nous sommes adressé tout d'abord à ses produits d'hydrogénation : cyclohexanone et cyclohexanol. La cyclohexanone, en vérité, ne répondait pas à la dernière condition. Mais nous espérions que, étant en petite quantité, l'hydrogénation du phénol l'emporterait sur celle de cette dernière. Il n'en a rien été et les résultats obtenus ne permettaient aucune conclusion.

Le cyclohexanol demande également certaines précautions expérimentales pour être employé, car, dans certaines conditions, il se dissocie en donnant de la cyclohexanone, ce qui vient erroner les résultats. C'est pourquoi nous avons encore pris d'autres solvants pour contrôler nos résultats.

II

Réduction du Phénol en solution dans la Cyclohexanone

Nous avons dissous trois parties de phénol dans une partie de cyclohexanone. Nous avons fait passer ce mélange sur de la ponce nickelée, chauffée à 150°, sous un vide de 50 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$. Le liquide condensé est incolore. Après dosage de la cétone et du phénol, on constate que :

34 % de la cyclohexanone initiale ont disparu, et
14 % du phénol ont été réduits.

On peut donc conclure que la réduction de la cyclohexanone l'emporte sur celle du phénol, et que par suite l'emploi de ce solvant est impropre. Ce résultat ne permet en effet de tirer aucune conclusion sur l'état dans lequel est passé le phénol réduit. Il est simplement conforme aux expériences de Détrie (1), concernant les vitesses d'hydrogénation comparées du phénol et de la cyclohexanone.

III

Réduction du Phénol en solution dans le Cyclohexanol

A. — *Elude de la Dissociation du Cyclohexanol.*

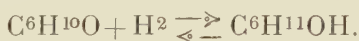
Nous avons été amené à préparer une certaine quantité de cyclohexanol, et nous avons soumis, dans ce but, à la réduction sur le nickel, de la cyclohexanone dont nous disposions.

(1) Cf. p. 43.

Nous avons opéré à pression ordinaire, à la température de 170°-180° (Cyclohexanone Eb: 155°; — Cyclohexanol Eb: 161°), selon les indications de Sabatier (1). Mais nous n'avons pu réduire la totalité de la cyclohexanone. En effectuant plusieurs passages, la vitesse de fixation de l'hydrogène est très grande au début, puis elle se ralentit, comme l'indique le tableau suivant. Lorsque 91 % de la cétone ont été réduits, l'hydrogénation refuse de se poursuivre.

Nombre de Passages	Cétone réduite %
1	54
2	86
3	88
4	91
5	91

Il se produit donc un équilibre, ce qui indique que le cyclohexanol subit une dissociation en cyclohexanone, et la réduction s'arrête lorsque la quantité de cétone réduite est égale à celle produite par la déshydrogénation de l'alcool.



Par suite nous avons été amené à penser que, dans certaines conditions de température et de pression, cette dissociation du cyclohexanol, employé comme solvant, viendrait compliquer le phénomène simple de la réduction du phénol. En effet, comme nous le verrons dans la suite, nous avons, dans certains cas, obtenu des rendements en cyclohexanone supérieurs au rendement théorique. A la cétone résultant de l'hydrogénation du phénol s'ajoutait celle provenant de la dissociation du cyclohexanol solvant, et nous avons constaté que cette dernière était à la fois fonction de la température et de la pression. Nous

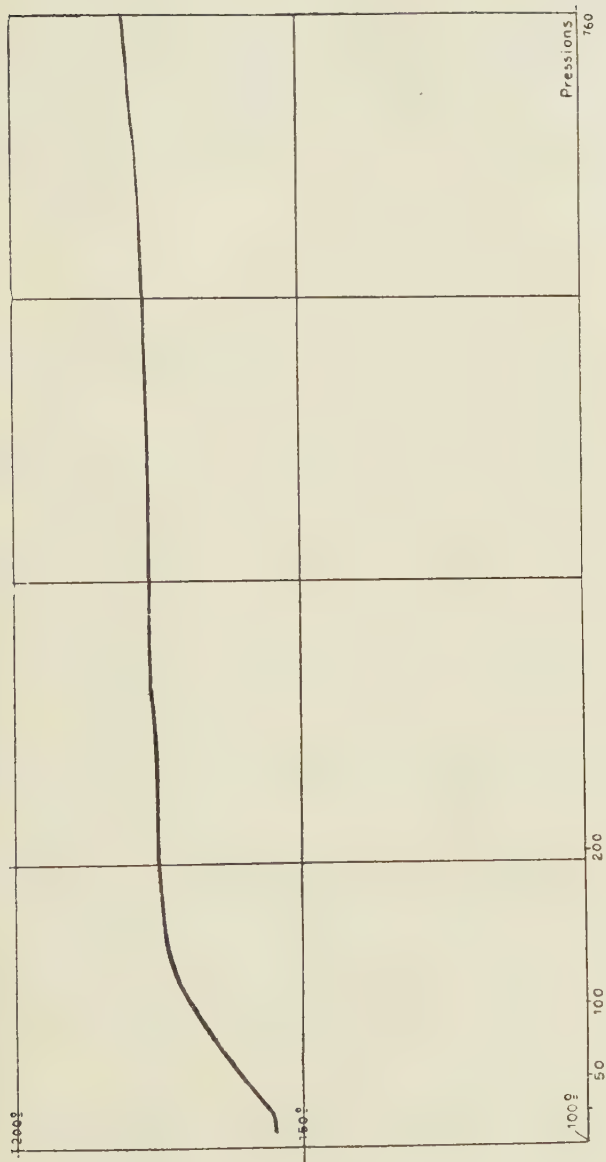
(1) Sabatier et Senderens : Loc. cit.

avons dû, par suite, étudier la stabilité du cyclohexanol, en fonction des deux facteurs précédents.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant, qui indique pour chaque pression, la température limite à partir de laquelle le cyclohexanol est dissocié.

Pressions	Températures
18 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	155°
22	155°
30	157°
50	160°
100	170°
200	175°
760	180°

D'après ces valeurs on peut construire la courbe de dissociation suivante : en ordonnées sont portées les pressions, et en abscisses les températures.



Température de Dissociation du Cyclohexanol sous pressinn réduite.

En résumé nous arrivons à la conclusion suivante : il existe pour chaque pression une température limite au-dessus de laquelle le cyclohexanol est dissocié, avec formation de cyclohexanone. Par suite l'emploi de ce solvant nous oblige à opérer en dessous de ces températures limites, pour que les résultats soient comparables entre eux. Nous étions donc en partie limité dans l'échelle des températures et pressions susceptibles d'être employées.

B. — *Partie expérimentale.*

On peut aisément dissoudre trois à quatre parties de phénol dans une partie de cyclohexanol. Le mélange, fait à chaud, peut rester très longtemps en surfusion.

Le catalyseur employé provenait de la réduction à 280° de l'hydrate de nickel, monté sur de la ponce relativement grosse. Ce catalyseur ne se montrant pas assez actif pour le but que nous nous proposons, nous avons été amené, dans la suite, à employer comme support, une pierre ponce extrêmement fine.

Un premier essai, effectué à 150° sous $100 \frac{\text{m}}{\text{m}}$ nous a fourni de la cyclohexanone avec un rendement de 59 % du phénol réduit. A la suite de ce résultat, nous devions arriver au but cherché, puisque Brunel (1), en opérant à la pression ordinaire, à une température comprise entre 160° et 170° , avait obtenu du cyclohexanol pur, exempt de cétone, ce qui est normal puisque la dissociation de l'alcool n'est sensible qu'à partir de 180° . Grâce à une pression réduite de $100 \frac{\text{m}}{\text{m}}$, nous avons pu opérer à une température plus basse, où, logiquement, si la réduction du phénol allait jusqu'au bout, nous aurions dû obtenir seulement l'alcool, ou le carbure. Or à côté de l'alcool, 59 % du phénol sont passés à l'état de cyclohexanone. C'est donc bien là un terme de réduction incomplète, auquel nous nous sommes arrêtés en partie.

Il était intéressant de faire varier les conditions opératoires pour voir l'influence du vide, à diverses températures, sur la marche du phénomène. Par suite, nous avons réalisé un certain

(1) Brunel : Loc. cit.

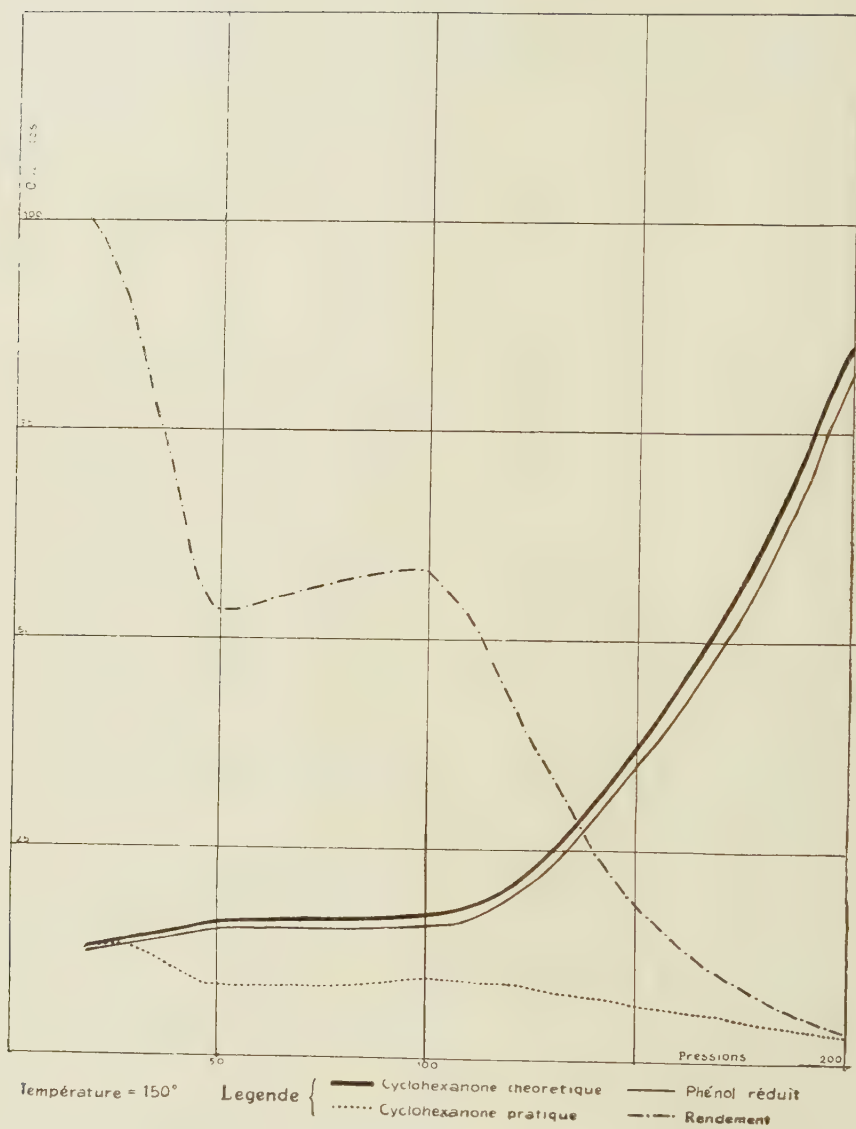
nombre d'essais que nous avons groupés dans le tableau suivant :

Pressions	Températures	Phénol réduit %	Cétone théorique	Cétone obtenue	Rendement
760 $\frac{m}{m}$	200°	64	66,5	26,9	40,4
200 $\frac{m}{m}$	150°	82	85,2	2,8	3,2
	180°	86	89,4	12,9	14,4
100 $\frac{m}{m}$	150°	16	16,6	9,6	58,2
	200°	9	9,3	11,2	>100
50 $\frac{m}{m}$	150°	15	15,6	8,3	53,5
	160°	11	11,4	6,5	57
30 $\frac{m}{m}$	180°	12	12,4	19,5	>100
22 $\frac{m}{m}$	120°	0	0	0	0
	150°	13	13,5	13,2	98
18 $\frac{m}{m}$	150°	12	12,4	12,4	100
	160°	11	11,4	12,3	>100
	200°	10	10,4	19,7	>100

Pour pouvoir comparer les résultats entre eux, nous considérerons ceux donnés par les opérations qui ont été effectuées à la même température de 150°.

Pressions	Phénol réduit	Cétone théorique	Cétone obtenue	Rendement
200 $\frac{m}{m}$	82 %	85,2	2,8	3,2 %
100	16	16,6	9,6	58,2
50	15	15,6	8,3	53,5
22	13	13,5	13,2	98
18	12	12,4	12,4	100

A l'aide de ces chiffres, nous avons tracé sur les mêmes axes de coordonnées les courbes correspondantes à ces différentes quantités.



Hydrogénation du Phénol sous pression réduite.

Discussion des Résultats

Du simple examen de ces courbes, on peut se rendre compte de l'influence d'une diminution de pression sur la marche de la réduction du phénol et tirer les conclusions suivantes :

1° La quantité de phénol réduit dans une opération est d'autant plus faible que la pression est plus basse. On peut l'admettre égale à zéro pour un vide de quelques millimètres.

Ceci montre l'existence d'une pression limite en-dessous de laquelle le phénol n'est plus sensiblement touché. De là, la nécessité d'opérer à une pression supérieure à celle-ci.

L'emploi des très faibles pressions demande une réduction beaucoup trop considérable du débit d'hydrogène, pour que la quantité de produit réduit soit appréciable. On arrive alors à une réduction de quelques grammes à la journée.

Comme on peut, dans une certaine mesure, compenser un abaissement de pression par un abaissement de température, on n'a aucun intérêt, en général, à opérer avec des pressions inférieures à une dizaine de millimètres.

La courbe montre du reste que le pourcentage de phénol réduit n'est pas proportionnel à la pression, tout au moins en-dessous de 100 $\frac{m}{m}$, partie dans laquelle elle présente un palier très net. Au-dessus de 100 $\frac{m}{m}$, elle s'élève au contraire très rapidement et se rapproche du point où la réduction est complète.

2° La courbe figurant la cyclohexanone obtenue, est loin de se confondre avec celle de la cyclohexanone théorique. En dessous de 50 $\frac{m}{m}$ par contre, elle s'en rapproche rapidement pour se confondre finalement avec elle, sous un vide de 18 à 20 $\frac{m}{m}$.

Ce n'est que sous cette faible pression que la courbe de rendement atteint le point 100 %, après être montée rapidement au fur et à mesure de l'abaissement de pression.

Ce qu'il faut remarquer, c'est que toutes ces courbes présentent sensiblement le même palier dans le même intervalle 50-100 $\frac{m}{m}$ de pression. Autrement dit, dans cet intervalle, les différentes quantités indiquées dans le tableau précédent gardent une valeur constante.

3° Si l'on considère maintenant le tableau général, on voit que sous une même pression, une élévation de température n'améliore pas le pourcentage de phénol réduit. Sous 100 $\frac{m}{m}$, par exemple, une élévation de température de 50° fait tomber ce pourcentage de 16 à 9 %. Sous 50 $\frac{m}{m}$, une élévation de 10° le fait tomber de 15 à 11 %, etc... Nous avons pu vérifier ce phénomène, qui paraît assez surprenant au premier abord, dans la réduction du paracrésol. Sous les basses pressions, 18 $\frac{m}{m}$ par exemple, la quantité de phénol réduit est moins sensible à une variation de température, puisqu'elle est de 12 % à 150°, et reste égale à 10 %, à 200°.

4° Quant au rendement en cyclohexanone, il augmente avec la température. Sous 200 $\frac{m}{m}$ par exemple, il est de 3.2 % à 150°, et passe à 14, 4 % à 180°. De même sous 50 $\frac{m}{m}$, il passe de 53.5 % à 150°, à 57 % à 160°.

Nous avons expliqué précédemment pourquoi, dans certaines conditions, ce rendement devient supérieur au rendement théorique. C'est que, dans ces conditions, (par exemple 100 $\frac{m}{m}$ 200° ; ou 18 $\frac{m}{m}$ 160°), à côté du processus de réduction :



vient se greffer le phénomène de dissociation :



que nous avons étudié au début de notre travail.

Conclusions

De cette première série d'essais, on peut conclure que le phénol passe bien par la phase intermédiaire cyclohexanone, avant de donner naissance au cyclohexanol. En se plaçant dans des conditions telles que le pouvoir réducteur du catalyseur soit le plus faible possible, et que la vitesse de passage des vapeurs sur le catalyseur soit la plus grande possible, nous avons pu effectivement arrêter la réduction du phénol à cette phase intermédiaire. De plus nous avons obtenu la cyclohexanone avec un

rendement théorique du phénol réduit. Les facteurs de la réduction, c'est-à-dire pression et température, sont respectivement 18-20 $\frac{m}{m}$, et 150°.

Dans ces conditions, ce procédé constitue une méthode de préparation de la cyclohexanone. Malheureusement l'examen de la courbe du pourcentage de phénol réduit montre que, dans les conditions où le rendement en cétone est quantitatif, ce pourcentage est trop faible pour que la méthode ait un grand intérêt pratique. Il n'est en effet que de 12 à 15 %.

Comme il ressort des travaux de Vavon et Berton dont nous avons parlé précédemment, la production de cyclohexanone ne peut dépasser un certain maximum que ces auteurs ont trouvé faible. Dans notre première série d'essais, nous l'avons trouvé de 12 %. Mais il est possible que la quantité de phénol réduit ne permette pas un chiffre plus élevé. C'est pourquoi il était intéressant de l'améliorer pour mettre en évidence le maximum de cétone possible, et pour chercher à s'y arrêter.

IV

Amélioration du Pourcentage en Phénol réduit

Existence d'un maximum de Cyclohexanone

Généralités

Il faut entendre par amélioration du pourcentage en phénol réduit, non pas une saturation plus complète du noyau benzénique, ce qui nous conduirait au cyclohexanol, mais simplement une amélioration de la quantité de cyclohexanone produite.

Comme nous venons de montrer qu'en opérant à 150° sous 18-20 $\frac{m}{m}$, le phénol n'était réduit qu'en cyclohexanone, cette dernière ne passant à l'état de cyclohexanol que si l'on pousse la réduction plus loin par un passage plus prolongé sur le catalyseur, c'est-à-dire par l'emploi d'une pression supérieure à

20 $\frac{m}{m}$, nous avons opéré ces essais d'amélioration dans ces mêmes conditions.

Nous pouvions imaginer plusieurs procédés :

1^o Diminuer la vitesse d'écoulement du phénol dans le tube à catalyse, d'où il semblerait devoir résulter une tension partielle plus grande pour l'hydrogène.

2^o Faire passer plusieurs fois les produits de la réduction sur le catalyseur, de façon à réduire chaque fois un peu plus de phénol.

3^o Augmenter l'activité spécifique du catalyseur.

4^o Augmenter la surface active du catalyseur.

Diminution de la Vitesse d'écoulement du Phénol.

Nous avons diminué considérablement la vitesse d'écoulement du phénol, jusqu'à n'en faire passer que 2 gr. à l'heure, en maintenant un débit d'hydrogène aussi fort que le permettait la pression utilisée.

Quoiqu'il en soit, la quantité de phénol réduit reste la même. Nous avons opéré avec des débits extrêmement variables, depuis 2 gr. jusqu'à 40 gr. à l'heure. Nous n'avons toujours réduit que 15 % environ du phénol initial.

On peut expliquer ce résultat de la façon suivante : Ce qui compte effectivement comme facteur de la réduction ce n'est pas les tensions de vapeur respectives des corps en présence, mais la vitesse de passage des gaz sur le catalyseur. Cette vitesse est inversement proportionnelle à la pression, et, à une même pression et température, elle reste constante quel que soit le débit en phénol, à condition évidemment que ce débit reste toujours proportionné à celui de la machine à vide employée.

Nouveaux passages des produits sur le Catalyseur.

Les premiers essais nous ont montré aussitôt que cette façon d'opérer changeait les conditions de la réduction. Quand on arrive à une certaine richesse en cyclohexanone, celle-ci, beaucoup plus aisée à réduire que le phénol, s'empare de l'hydrogène plus vite que ce dernier. De cette façon, la cyclohexanone arrive

à disparaître complètement du mélange tandis que le phénol n'est pas sensiblement beaucoup plus réduit.

Augmentation de l'activité spécifique du Catalyseur.

On sait que le nickel est d'autant plus actif qu'il a été réduit de son oxyde à plus basse température (1). La température habituelle de réduction est de 280° à 300°. Nous avons réduit l'hydroxyde de nickel à 260°. Mais comme l'a indiqué Sabatier, ce catalyseur est trop actif et trop altérable. Il devient inactif au bout de deux ou trois opérations, et son activité diminue même du début à la fin du premier essai. En outre la réduction du phénol, dans les conditions précédemment indiquées, ne s'arrête plus à la cyclohexanone. On constate en effet un abaissement de plus de 60 % dans le rendement en cétone, et pas d'amélioration sensible en phénol réduit. Peut-être même, sous cette pression très réduite de 18 $\frac{m}{m}$, la réduction va-t-elle jusqu'au cyclohexane, comme c'est le cas à la pression ordinaire (2).

Augmentation de la surface active du Catalyseur.

C'est par ce dernier procédé que nous sommes parvenu au résultat. En provoquant un contact plus intime entre les gaz et le catalyseur, il est possible, même sous un très bon vide, de pousser la réduction assez loin.

Nous avons réalisé cette condition par l'emploi d'une pierre ponce granulée extrêmement fine, de la grosseur d'une tête d'épingle. Cette ponce nickelée avait été préparée par simple calcination du nitrate de nickel pur. L'oxyde obtenu a été tamisé à travers une toile métallique très fine, ne laissant passer que la poussière. La poudre impalpable est mise en suspension dans l'eau et montée sur la ponce : concentration 10 à 20 %.

Le seul inconvénient de ce catalyseur est qu'il est très long à réduire, par suite de la lenteur forcée, à pression ordinaire, du courant d'hydrogène, qui trouve un obstacle considérable à franchir. La durée de la réduction est de deux jours et demi

(1) Sabatier : "La catalyse", p. 17., 1920.

(2) Sabatier : Loc. cit.

environ. On doit faire une très légère dépression à l'extrémité de l'appareil pour faciliter le passage de l'hydrogène.

Un tel catalyseur est inemployable à la pression ordinaire. Mais à 150° et sous 18 $\frac{m}{m}$, c'est-à-dire dans les conditions où la catalyse est la moins active, il nous a permis de réduire jusqu'à 50 % de phénol.

Partie Expérimentale

Nous étions donc en présence d'un moyen de réduction assez puissant pour pouvoir vérifier l'hypothèse de l'existence d'un maximum de cyclohexanone, et pour déterminer la valeur de ce dernier. Dans ce but nous avons fait une nouvelle série d'essais que l'on trouvera résumés dans le tableau suivant :

Pression : 18-20 $\frac{m}{m}$ — Température : 150°.

Phénol réduit %	Cyclohexanone théorique	Cyclohexanone obtenue	Rendement
48	50	15,9	31,8
23,5	24,5	16	65,3
18,9	19,7	19,7	100
16,4	17,09	17	100

Nous avons fait varier le pourcentage en phénol réduit, simplement en modifiant dans le sens convenable la vitesse du courant d'hydrogène.

Ces résultats sont en tout point conformes aux hypothèses précédemment émises et les vérifient pleinement. Ils montrent en effet :

1° Que plus la quantité de phénol réduit dépasse 19 %, plus le rendement en cyclohexanone est abaissé. Il tombe à 32 % quand la moitié du phénol initial a été réduite. Par suite il y a formation de cyclohexanol.

2° Pour un pourcentage en phénol réduit inférieur à 19 %, le rendement en cétone est quantitatif. Il l'est encore pour

19 % de réduction. Mais ce rendement tombe déjà à 65 % quand 23,5 % du phénol ont disparu.

3° Quelle que soit la quantité de phénol réduit, le rendement en cyclohexanone ne dépasse pas 19,7 %, soit 20 % du phénol initial.

Il existe bien par suite un maximum de cyclohexanone que l'on ne peut espérer dépasser sans qu'il y ait aussitôt production de cyclohexanol.

4° On peut fixer ce maximum comme correspondant à une réduction de 20 % en phénol. Il serait donc de 21 % du phénol initial.

5° Il faut remarquer en outre que le pourcentage en cyclohexanone varie très peu avec la quantité plus ou moins grande de phénol réduit. Il reste sensiblement égal au maximum, à condition évidemment que la quantité de phénol réduit soit au moins de 20 %.

Il faut voir ici un des avantages de l'emploi de la pression réduite en catalyse, qui permet de soustraire presque immédiatement les produits de la réduction à une hydrogénation plus poussée. La cyclohexanone une fois produite, n'a pas le temps d'être sensiblement réduite en cyclohexanol.

Isolement de la Cyclohexanone

La cyclohexanone ne peut être séparée totalement du mélange réduit par simple rectification, surtout lorsqu'elle est en petite quantité, bien que l'écart entre les points d'ébullition des divers constituants soit assez grand. Ceci tient vraisemblablement au fait que la cyclohexanone donne avec le phénol une association moléculaire, molécule à molécule, comme il résulte des mesures du point de congélation de mélanges phénol-cyclohexanone (1). Berton (2) de même, a constaté une élévation notable de température, en mélangeant en proportions variables les deux réactifs, et a déterminé approximativement

(1) Schmidlin et Lang : B ; t. 43., p. 2.819.

(2) Berton : Loc. cit.

leur chaleur d'association molécule à molécule, qu'il a trouvée égale à 1, 75 calories, à la température moyenne de 55°.

Par contre il est aisé d'isoler la cyclohexanone par sa combinaison bisulfite qui se fait très rapidement.

Conclusions

Ces résultats nous permettent en définitive d'arriver à la conclusion suivante :

Pour une réalisation pratique, ayant en vue la préparation de la cyclohexanone par cette méthode, il ne sera pas possible d'en obtenir plus de 20 % du phénol initial. De plus, pour la bonne utilisation des réactifs (phénol), il faudra limiter la réduction le plus près possible de 20 %. En effet, en-dessous de ce pourcentage, l'obtention de la cyclohexanone est quantitative, c'est-à-dire que tout le phénol qui n'a pas été réduit se retrouve intact en fin d'opération. Au contraire si la réduction dépasse le cinquième du phénol, une partie de celui-ci est perdue à l'état de cyclohexanol, qui devra être soumis à une déshydrogénation ultérieure.

Ce qui augmenterait considérablement l'intérêt pratique de cette méthode de préparation des cétones cyclohexaniques, ce serait de trouver un catalyseur, qui favoriserait la réduction des doubles liaisons du noyau phénolique, tout en retardant celle de la fonction cétonique. Autrement dit, il faudrait un catalyseur possédant des propriétés attractives vis à vis des doubles liaisons du noyau, de préférence à la double liaison cétonique. Par exemple, dans le cas des cétones éthyléniques aliphatiques, il est très facile de réduire la liaison éthylénique sans toucher au groupement fonctionnel (1).

Peut-être arriverait-on au résultat en souillant le catalyseur par une impureté appropriée, que seul le hasard pourrait permettre de rencontrer, puisque rien ne saurait guider dans son choix. Il ne s'agit pas là, en effet, d'un empoisonnement partiel du catalyseur, phénomène malheureusement bien difficile à éviter, mais bien d'une modification de son action spécifique.

(1) Cf. page 149.

Faillebin (1) en reprenant l'hydrogénation des cétones et des aldéhydes sur le noir de platine, a pu éviter la formation de carbure et obtenir exclusivement l'alcool, en souillant son catalyseur par du fer. Alors que le platine pur pousse la réduction des cétones et des aldéhydes aromatiques jusqu'au carbure, le platine souillé de fer permet au contraire de l'arrêter à l'alcool. Ce catalyseur réduit donc le groupement fonctionnel sans toucher aux doubles liaisons benzéniques. Il agit par suite dans le sens inverse de celui qui nous conviendrait. Mais cet exemple montre néanmoins qu'il ne paraît pas impossible de trouver un catalyseur ad hoc.

V

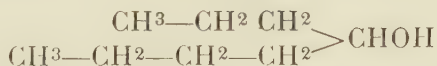
Réduction du Phénol

en solution dans le Propyl-butylcarbinol

Nous avons pris un autre solvant que le cyclohexanol, pour vérifier les résultats précédents. Nous avons choisi un corps qui ne soit pas modifié par son passage sur le catalyseur, et dont le point d'ébullition soit aussi voisin que possible de celui du phénol. Nous avons préparé dans ce but un alcool secondaire à huit atomes de carbone.

Préparation du Propyl-butylcarbinol

Le propyl-butylcarbinol :

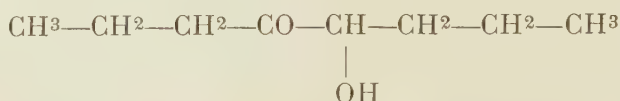


avait été obtenu par MM. Bouveault et Locquin(2) comme pro-

(1) Faillebin : C. R. 1922., t. 175., p. 1.077.

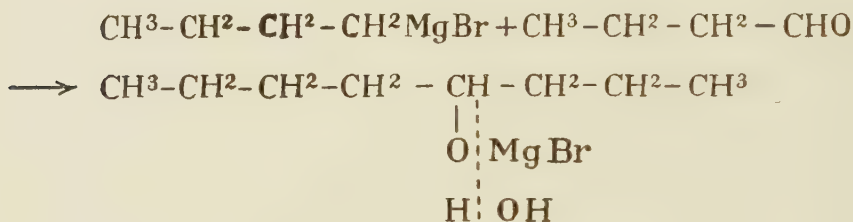
(2) Bouveault et Locquin : C. R. : t. 140., p. 1700.

duit secondaire de la réduction de la butyroïne :



par le sodium et l'alcool, à côté d'un mélange de deux glycols isomères : les deux octane-diols —4—5, α et β .

Nous l'avons préparé par action du bromure de butyl-magnésium sur le butanal, et décomposition du complexe par l'eau.



Cette méthode nous a fourni l'alcool avec un rendement de 52 %.

C'est un liquide incolore, mobile, d'assez bonne odeur.

Propriétés physiques :

$$\text{Eb} : \left\{ \begin{array}{l} 169^\circ \text{ sous } 760 \frac{\text{m}}{\text{m}}. \\ 71^\circ \text{ sous } 10 \frac{\text{m}}{\text{m}}. \end{array} \right.$$

$$d_0 = 0,8385.$$

$$\alpha_D^{16} = 51^\circ 12'.$$

$$n_D^{16} = 1,4221.$$

Réduction

Nous avons soumis à la réduction une solution de 75 % de phénol dans l'alcool précédemment préparé. Nous avons opéré dans les conditions où il ne se formait que de la cyclohexanone

lorsqu'on emploie le cyclohexanol comme solvant, c'est-à-dire à 150° sous 18 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Nous avons obtenu la cétone avec un rendement de 97,5 % dans un premier essai, et de 99 % dans un autre.

Ce résultat vient donc à l'appui de ceux trouvés précédemment, et il montre que la présence du cyclohexanol dans la solution de phénol initiale ne joue aucun rôle, dans ces conditions de température et de pression, sur la formation de cyclohexanone.

CHAPITRE IV

OBTENTION DU TÉTRAHYDROPHÉNOL

I

Généralités

Si l'intérêt pratique de notre méthode peut paraître encore pas très considérable, il n'en est pas de même de son intérêt théorique.

Parmi les auteurs qui ont constaté la formation de cétone dans la réduction catalytique des phénols, les uns, comme Sabatier (1), admettent une dissociation de l'alcool cyclohexanique, et d'autres, qui constituent la majorité, ne tirent aucune hypothèse. Lorsque Vavon et Détrie (2) eurent montré que la cétone était un terme de passage pour les phénols avant de donner l'alcool, l'explication donnée par Sabatier n'était plus générale. C'est alors que Skita (3) admit que le phénol existait sous une forme cétonique, et que Vavon et Berton (4) supposèrent que la forme cétonique préexistait dans le phénol ou apparaissait après fixation d'une ou de deux molécules d'hydrogène.

Connaissant la sélectivité de la pression réduite dans l'hydrogénation catalytique, à la suite des travaux de MM. Grignard et Escourrou (5), nous avons pensé que la cyclohexanone provenait d'une réduction incomplète du phénol. En admettant une saturation progressive des doubles liaisons éthyléniques du

(1) Sabatier et Senderens : Loc. cit.

(2) Vavon et Détrie : C. R. ; 1921., t. 172., p. 1231.

(3) Skita : Loc. cit.

(4) Berton : Thèse doctorat. Nancy 1924.

(5) Grignard et Escourrou : Bull. ; 1925., t. 37., p. 546.

noyau il semblait possible d'isoler, avant réduction complète, le di ou le tétrahydrophénol, et le simple examen de la formule de ce dernier montre que ce corps n'est pas autre chose que la forme énolique de la cyclohexanone.



En opérant dans les conditions où la réduction est la plus ménagée, et en utilisant une température assez basse, par l'emploi du vide, nous pouvions espérer obtenir non pas la cyclohexanone elle-même, mais le tétrahydrophénol, en un mot saisir cette forme énolique avant qu'elle ne se soit transposée. C'est surtout avec cet espoir que nous avons entrepris cette étude.

II

Premier indice de l'existence du Tétrahydrophénol ou Cyclohexène —1—ol—1.

A. — Dosage par l'iode.

Dans un de nos essais de réduction, effectué à 150° et sous 18 $\frac{m}{m}$, c'est-à-dire dans des conditions où le cyclohexanol est stable, nous avons trouvé les résultats suivants :

Phénol initial : 0^g4292.

Phénol réduit : 0,0469.

Cyclohexanone obtenue : 0,0735.

Cyclohexanone théorique : 0,0488.

La quantité pratique de cétone était donc supérieure à la quantité théorique. On ne pouvait imputer cette anomalie à la dissociation du cyclohexanol. Nous avons pensé alors, que le dosage du phénol non réduit, par l'iode, pouvait bien être faussé par la présence de la cyclohexanone, qui, si elle était sous forme énolique, fixerait deux atomes d'iode, attribués au phénol.

Il était aisé, connaissant la quantité de cyclohexanone produite, de voir si la quantité d'iode correspondant à l'énol concordait avec l'écart trouvé.

Nous sommes arrivés aux chiffres suivants :

Liqueur d'iode N/10 correspondant au cyclohexénol et au phénol non réduit.

Calculée : 243 ccs.

Trouvée : 244 ccs.

Ce résultat est donc bien en faveur de l'hypothèse de l'existence de la forme énolique, puisque la quantité d'iode fixée par le mélange après réduction est égale à la somme de celle fixée par le phénol restant, et de celle correspondant à la forme énolique de la cyclohexanone produite.

B. — *Dosage d'hydrogène actif.*

Nous avons un moyen simple et rapide de contrôler la présence d'une forme énolique dans notre produit de réduction. C'était de faire un dosage d'hydroxyle sur celui-ci, en le faisant réagir sur un excès de réactif de Grignard et en mesurant le volume de gaz dégagé.

Nous avons opéré d'après la méthode de Zerewitinoff (1), modifiée et mise au point par MM. Grignard et Blanchon. Nous ne donnerons pas de détails sur le mode opératoire, les travaux auxquels nous faisons allusion n'étant pas encore publiés.

On obtient, par cette méthode, des résultats suffisamment précis, avec une approximation de 2 à 4 %. C'est par suite une véritable méthode de dosage d'hydrogène actif, permettant en

(1) Zerewitinoff : *1er*; t. 41; p. 2,233.

particulier de déterminer la proportion d'énol existant dans une cétone, de même que le pouvoir énoïsant des magnésiens vis à vis des différentes cétones (1).

Dosage de Cyclohexénol dans la Cyclohexanone.

La cyclohexanone étudiée de cette façon, et traitée par le bromure d'éthyl-magnésium, donne un dégagement gazeux correspondant à 14 % de forme énoïque. Nous sommes donc bien loin des résultats de Pascal (2) et Lemoult (3). Ces deux auteurs, le premier par la méthode de l'analyse magnétique, le second par la mesure des chaleurs de combustion, ont trouvé que la cyclohexanone contenait 78 % de la forme énoïque ?

Il est bien évident que, s'il en était ainsi et comme au volume gazeux correspondant à l'énol, préexistant dans la cétone, vient encore s'ajouter celui qui correspond à l'énoïsation due au magnésien, on devrait trouver un dégagement gazeux équivalent au moins à 78 % d'énol.

Nous avons effectué un autre dosage sur la cyclohexanone, dans les mêmes conditions, mais avec de l'iodure de zinc-éthyle, préparé par la méthode de A. Job et Reich (4). Ces auteurs ont montré que le zincique n'avait pas, comme le magnésien, d'action énoïsante immédiate sur les cétones. Ils énoïsent seulement à la longue, plus ou moins rapidement avec les différentes cétones. Par suite, en représentant le phénomène par un graphique, en portant les volumes dégagés en x et les temps en y, on obtient deux portions de droite : une partie presque verticale correspondant au dégagement gazeux instantané dû à l'énol préexistant, et une partie légèrement inclinée sur l'axe des temps. Le point angulaire ainsi déterminé indique le pourcentage d'énol dans la cétone considérée.

Nous avons trouvé de cette façon de 6 à 7 % d'énol dans la cyclohexanone.

(1) Grignard et Savard : Bull. ; 1926., t. 39, p. 354, — t. 40., p. 201 et 766. — Savard : Thèse doctorat. Lyon 1926.

(2) Pascal : Bull. ; 1911 ; t. 9 ; p. 809.

(3) Lemoult : Bull. ; 1912 ; t. 11., p. 712.

(4) A. Job et Reich : Bull. ; 1923 ; t. 33 ; p. 1.415.

Faut-il voir dans ces différences de chiffres une supériorité des méthodes chimiques sur les méthodes physiques, ou plutôt une anomalie comme on en rencontre si souvent dans l'étude des équilibres céto-énoliques ? Quoiqu'il en soit, il n'est pas possible d'incriminer la méthode aux magnésiens, car le réactif de Grignard est doué d'une énergie réactionnelle trop intense pour que l'on puisse admettre une réaction incomplète.

Dosage sur le mélange réduit.

Plusieurs dosages d'hydroxyle effectués avec le bromure d'éthyl-magnésium sur le mélange réduit, aussitôt après son isolement, nous ont donné des dégagements gazeux correspondant à une quantité d'hydrogène actif variant de 99 à 103 %.

Nous étions bien par suite en présence de la forme énolique supposée.

En effectuant une autre série de dosages sur un même échantillon de produit réduit, conservé depuis une semaine, nous n'avons plus trouvé qu'un dégagement gazeux correspondant au phénol et au cyclohexanol contenus dans le mélange.

La forme énolique s'était donc déjà transposée. Elle n'est donc pas d'une grande stabilité, comme la plupart des corps de cette famille (1).

III

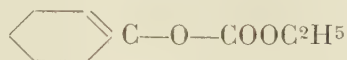
Préparation de l'Enol de la Cyclohexanone

La forme énolique de la cyclohexanone avait déjà été mise en évidence par Mannich et Hancu (2) qui ont réussi à préparer son éther acétique. L'énolisation très difficile de cette cétone

(1) Grignard et Savard : Loc. cit.

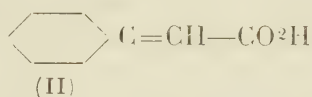
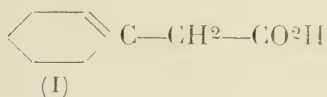
(2) Mannich et Hancu : Ber ; 1906 ; t. 39 ; p. 1.594 et 1908 ; t. 41 ; p. 564.

nécessitait un chauffage à 240° pendant 50 heures en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium (en autoclave). Les auteurs ont ainsi obtenu un corps ayant les caractères d'un éther-sel. Par saponification, il engendrait la cyclohexanone primitive. De même A. Haller et E. Bauer (1), en faisant agir l'éther chlorocarbonique sur la cyclohexanone sodée à l'amidure de sodium, ont obtenu un corps paraissant répondre à la formule :



à côté de Cyclohexylidène-cyclohexanone.

Harding, Haworth et Perkin (2), en condensant la cyclohexanone avec le cyanate d'éthyle, ont isolé comme produit principal, l'acide Δ_1 -cyclohexène-acétique (I) à côté d'un peu d'acide cyclohexylidène-acétique (II)



Tous ces auteurs n'ont pu, à partir de ces dérivés de la forme énolique, préparer l'énol lui-même. Mannich en saponifiant l'éther acétique n'a jamais régénéré que la cétone initiale.

Acétale de Cyclohexène—1—ol—1

Nous avons signalé qu'on ne pouvait séparer la cyclohexanone de son mélange avec le phénol, par suite de l'association moléculaire que donnent ces deux corps. Comme d'autre part, nous étions en présence d'une forme énolique peu stable qui n'aurait vraisemblablement pas supporté sans dommages plusieurs rectifications, nous avons cherché à la fixer rapidement à l'état d'éther acétique, beaucoup plus stable.

Pour cela nous avons opéré d'une manière un peu brutale,

(1) Haller et Bauer : C. R. ; 1911 ; t. 152 ; p. 551 et Ann. de Ch. 1924 ; t. 1 ; p. 295.

(2) Harding, Haworth et Perkin : Chem. Soc. ; 1908 ; t. 93 ; p. 1943.

Analyse pour C et H :

Substance = 0 g. 139.

CO² = 0 g. 348

H²O = 0 g. 108.

D'où :

Trouvé

Calculé pour C⁸H¹²O²

C %

68,27

68,57

H %

8,63

8,57

Forme énolique libre :

Connaissant l'extrême instabilité des formes énoliques en général et l'action tautomérisante des divers agents de saponification, nous avons cherché à réaliser une hydrolyse ménagée, en l'absence de tous corps susceptibles d'avoir une action sur l'énol libre.

Saponification de l'acétale par l'eau.

Nous avons laissé agiter pendant cinq jours l'acétate de l'énol, en présence d'un excès d'eau. Nous n'avons constaté aucune hydrolyse ; l'eau avait toujours une réaction neutre.

Nous avons laissé bouillir le mélange au réfrigérant ascendant. Après 36 heures d'ébullition, on ne trouve que des traces d'acide acétique dans la couche aqueuse.

Nous en avons conclu à la grande stabilité de l'éther. Dans les mêmes conditions les acétates d'énol de la pulégone, de la menthone et de la butyrone sont hydrolysés et libèrent les formes énoliques libres (1).

Saponification par l'eau et l'acide oxalique.

L'acide oxalique étant un acide faible, et étant signalé par Rumeau (2) comme un stabilisant des formes énoliques, il y avait lieu de penser qu'il pourrait provoquer l'hydrolyse de notre éther, tout en évitant la tautomérisation de l'énol.

Nous avons fait bouillir pendant 16 heures, une partie de l'éther acétique avec quatre parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 10 %. Le produit final, décanté et séché, ne possède plus l'odeur fruitée de l'acétate. Traité par le bro-

(1) Grignard et Savard : Loc. cit.

(2) Rumeau : Bull. ; 1914 ; t. 35 ; p. 782.

mure d'éthyl-magnésium, il donne naissance aux dégagements gazeux suivants, variables avec sa durée d'existence.

Temps	Substance	VOLUME théorique à 0°	VOLUME trouvé à 0°	Enol %
0	0g.0815	18 ^{ccs} 6	7 ^{ccs} 86	43
12 h	0g.0885	20 ^{ccs} 1	1 ^{ccs} 5	7

Remarques : Nous n'avions donc pas pu obtenir l'énol à 100 %. Mais cet essai nous amenait aux remarques suivantes :

1° La saponification a eu lieu.

2° Si la saponification avait été complète, on aurait dû trouver l'énol pur. Comme on n'en trouve que 43 %, c'est qu'il a eu le temps d'évoluer, autrement dit que la saponification a duré trop longtemps.

3° Si la saponification avait été incomplète, l'énol obtenu aurait dû être souillé de son acétate.

Ce point était important à connaître pour nous permettre, par un nouvel essai, de modifier dans le sens convenable la durée de l'opération.

Nous avons pu élucider la question par la mesure des indices de réfraction :

$$n_D^{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cyclohexanone : } 1,4542. \\ \text{Acétate de l'énol : } 1,4867. \\ \text{Produit saponifié : } 1,4552. \\ \text{(après tautomérisation)} \end{array} \right.$$

Si l'énol obtenu avait contenu de l'acétate, son indice aurait été plus élevé que celui de la cyclohexanone ; or, il en est très voisin.

Nous pouvons donc conclure que la saponification a duré trop longtemps et que l'énol obtenu étant très instable, s'est partiellement tautomérisé.

Nous avons fait un nouvel essai, en maintenant l'ébullition pendant 5 heures. Le produit obtenu n'a pu être étudié qu'après 12 heures. Il distillait à 55° sous 12 $\frac{mm}{m}$. Nous avons constaté

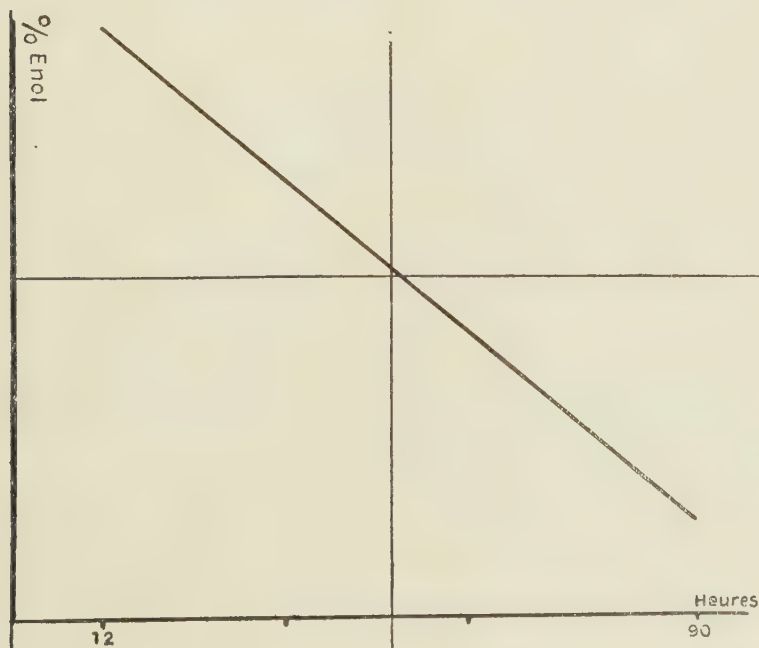
une évolution rapide, en effectuant des dosages d'hydrogène actif par les magnésiens, et par variation de l'indice de réfraction.

Voici résumée dans les deux tableaux suivants, la marche de cette évolution.

1^o *Hydrogène actif.*

Temps	Substance	Vol. trouvé à 0°	Vol. théorique à 0°	Enol %
12 h.	0g.0938	21cc.4	16,6	78
36 h.	0g.0945	21cc.6	12,55	58
60 h.	0g.0930	21cc.	8	38
90 h.	0g.0923	21cc.09	2	12,3

En traduisant ces résultats, graphiquement, on trouve sensiblement une droite. La transposition de la forme énolique en forme cétonique semble donc proportionnelle à sa durée d'existence.



2° *Variation de l'indice.*

Temps	α_D	n_D^{12}
0 h.	$t^0=12^\circ : 45^\circ,03$	1,4590
36 h.	$t^0=13^\circ : 45^\circ,11$	1,4578
90 h.	$t^0=13^\circ : 45^\circ,40$	1,4549

Constantes de la cyclohexanone à 12° :

$$\alpha_D = 45^\circ 51.$$

$$n = 1,4542.$$

L'énol de la cyclohexanone est donc très instable. Sa durée d'existence est assez longue, néanmoins, pour permettre de le saisir et de l'étudier.

**Action de l'iode sur le mélange céto-énolique de
Cyclohexanone**

Au début de notre étude (1), dans nos dosages par l'iode des produits de réduction, nous avons été amené à émettre l'hypothèse de la fixation d'une molécule d'iode sur la double liaison énolique.

Nous avons pu vérifier ce fait sur le mélange céto-énolique, en se plaçant dans des conditions semblables à celles de nos dosages. L'iode est absorbé assez rapidement, et il semble que l'on puisse en tirer une méthode de dosage de la forme énolique existante. Mais la fixation de l'iode n'étant pas instantanée, il est vraisemblable qu'il se produit en même temps une tautomérisation partielle de la forme énolique (2).

On sait en effet que Meyer recommande le brôme pour le

(1) Cf. page 73.

(2) Savard : Loc. cit.

dosage des énoles (1). Il est nécessaire d'opérer à -8° ou -10° pour diminuer l'action tautomérisante du brôme, et d'ajouter immédiatement du β naphтол qui s'empare de l'excès de brôme pour donner un composé stable (2).

Il convient de rapprocher ce fait d'une constatation analogue faite par MM. Job et Reich (3). Ces auteurs ont constaté la fixation de 2 atomes d'iode sur les solutions d'énolate zincique. En reprenant par l'eau, le zinc se détache à l'état d'iodure de zinc et la molécule organique reste dans la solution éthérée, combinée à un seul atome d'iode. Ces dérivés iodés obtenus ont tendance à libérer spontanément de l'iode. Ils réagissent sur l'iodure de potassium en libérant 2 atomes d'iode de la même façon qu'un éther hypoïdeux :



Les auteurs attribuent ce fait à la présence de la double liaison érolque et ils admettent que ces dérivés iodés possèdent le groupement —OI , de même que l'érol le groupement —OH .

Cyclohexanonénol

Nous avons donc montré qu'en opérant la réduction catalytique du phénol sous pression réduite, on pouvait isoler le tétrahydrophénol dont nous avons préparé l'éther acétique. La grande stabilité de cet éther rend difficile sa saponification, la forme érolque étant au contraire très instable.

Néanmoins, en employant l'action combinée de l'eau et de l'acide oxalique, nous avons pu préparer un mélange céto-érolque à 77 % d'érol.

Nous avons pu contrôler sur ce mélange céto-érolque, la fixation de l'iode sur la double liaison éthylénique, ce qui

(1) Meyer : Ber. ; 1920 ; t. 53 ; p. 1410 et 1921 ; t. 54 ; p. 579.

(2) Rumeau : Bull. ; 1924 ; t. 35 ; p. 762.

(3) Job et Reich ; Bull. : 1923 ; t. 33 ; p. 1.415.

pourrait permettre de doser l'énol d'une façon analogue à la méthode au brôme de Meyer (1).

Le produit obtenu est un liquide incolore, se colorant rapidement en jaune. Son odeur est voisine de celle de la cyclohexanone cétonique, quoique plus douce et moins camphrée. C'est le tétrahydrophénol ou cyclohexène 1-ol-1.

(1) Meyer : Loc. cit.

CHAPITRE V

ESSAIS DE PRÉPARATION DIRECTE DE L'ACÉTATE DE CYCLOHEXÉNOL ET DE SON OXYDE ÉTHYLIQUE PAR CATALYSE DANS LE VIDE

La séparation entre le tétrahydrophénol et le phénol étant impossible par simple rectification, nous avons vu que nous étions obligés d'effectuer l'acétylation du mélange, c'est-à-dire de passer par l'intermédiaire de l'acétate de l'énol.

Par suite, si au lieu d'hydrogéner le phénol lui-même, nous pouvions réduire dans les mêmes conditions son éther acétique, l'inconvénient précédent n'existerait plus et on pourrait obtenir directement l'acétate de l'énol. En outre, comme il était impossible dans le cas du phénol et par suite de la formation de cyclohexanone, de dépasser une production maxima de 20 % de cétone, on devait, en opérant avec l'acétylphénol, se soustraire à cet équilibre et pouvoir préparer l'acétate d'énol avec un bon rendement.

Malheureusement nous n'avons pu arriver au résultat attendu, l'acétate de phényle subissant presque exclusivement une coupure sous l'action du catalyseur.

Nous avons essayé, de la même façon, la réduction du phénétol, qui aurait dû nous conduire à l'éther éthylique de l'énol. Mais là encore nous n'avons pu observer qu'un phénomène de coupure.

Nous résumons rapidement les résultats obtenus :

I

Réduction de l'Acétate de Phényle

L'acétate de Phényle que nous avons préparé précédemment (1), passe à la rectification de 80 à 85° sous 17 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Le rendement atteint 95 %. C'est un liquide incolore, à faible odeur phénolique. Il a pour constantes physiques :

$$\begin{aligned}\alpha_D^{15} &= 37.41. \\ n &= 1,5020.\end{aligned}$$

Réduction à la Pression ordinaire

Nous avons opéré à 200°, sur le nickel. On constate une forte absorption d'hydrogène ; on recueille en volume, la totalité du produit initial. Le liquide condensé possède une forte odeur de carbure aromatique et d'acide acétique. Il est très acide.

A la rectification, on sépare :

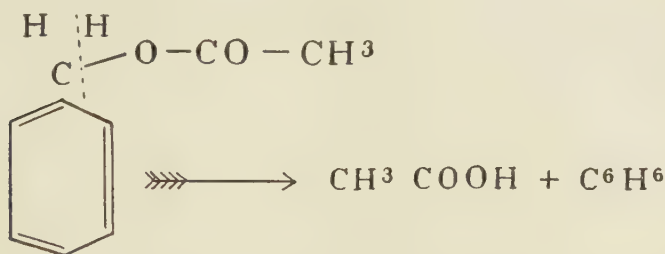
1° < 90° Mélange de benzène et de cyclohexane.

2° 90°-125°. Palier à 119°-120°. Acide acétique pur entièrement soluble dans l'eau.

3° Il reste quelques gouttes de résidu, passant à 80-85° sous 15 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. C'est de l'acétate de phényle non transformé.

(1) Cf. page 78.

On ne peut expliquer ces résultats que par une coupure de la molécule à l'oxygène phénolique.



Il se forme de l'acide acétique et du benzène qui est à son tour plus ou moins réduit à l'état de cyclohexane.

C'est là la réaction exclusive.

On pouvait cependant espérer éviter ce phénomène de coupure en opérant sous pression réduite.

Réduction sous pression réduite

Nous avons effectué plusieurs essais dans des conditions différentes de température et de pression.

Pressions	Températures	Observations
18 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	140°	Pas de réduction.
18 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	150°	On recueille du benzène et de l'acide acétique. Une partie du benzène est entraînée.
18 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	160°	id.
50 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	160°	id.
200 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	140°	Acide acétique + benzène + acétate de phényle.

Conclusions

Dans tous les essais où la réduction a été sensible, le seul phénomène observé est le phénomène de coupure signalé précédemment. En dessous de 200 $\frac{m}{m}$ on ne condense guère que de l'acide acétique et du produit non transformé, le benzène n'étant pas condensable en totalité.

Il n'est donc pas possible de réduire le noyau phénolique sans qu'il y ait coupure de la chaîne latérale.

II

Réduction du Phénétol

Les résultats sont analogues à ceux observés précédemment. La coupure a lieu au même endroit.

A 200°, sous pression ordinaire, on condense un mélange d'alcool et de benzène.

Sous pression réduite, en dessous de 150°, il n'y a pas de réduction. Au-dessus de 150°, on ne condense que du phénétol non transformé. A première vue il n'y a pas de réduction, mais il y a une grande diminution de volume, due à l'entraînement du benzène et de l'alcool formé.

Bien que, si la réduction avait eu lieu, il eut été probablement impossible de repasser de l'éther-oxyde à l'énol, ce n'en était pas moins un essai à faire.

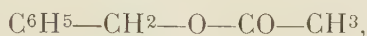
Ce phénomène de coupure était assez inattendu car un grand nombre d'éther-sels et d'éther-oxydes ont été réduits de cette manière, sans qu'on ait signalé une rupture de ce genre.

C'est ainsi que Sabatier et Murat (1) ont réduit les éthers des

(1) Sabatier et Murat : C. R ; 1912 ; t. 154 ; p. 924 et 1913 ; t. 156 ; p. 424-751.

acides benzoïque et phénylacétique, et ont obtenu les éthers hexahydrogénés correspondants, sans réaction secondaire.

Par contre, les mêmes auteurs ont obtenu un insuccès complet dans la réduction des éthers de l'alcool benzylique. Ainsi, en réduisant à 180° de l'acétate de benzyle :



isomère du phénylacétate de méthyle, ils ont obtenu exclusivement formation de toluène et d'acide acétique.

Ce fait peut s'expliquer, si l'on considère la faiblesse de la fonction alcool, qui d'après les comparaisons de Mentschukine, relatives aux limites d'éthérification, est peu différente de celle des alcools secondaires.

A plus forte raison, il doit en être de même pour les éthers phénoliques et il convient de rapprocher ces considérations des résultats auxquels nous sommes arrivés.

Dans les mêmes conditions, plusieurs auteurs (1) ont réduit les oxydes phénoliques, volatils au-dessous de 200°, et ils signalent le phénomène de coupure en alcool et carbure qui est exclusif à température élevée.

(1) Sabatier et Senderens : Bull.; 1905 ; t. 33 ; p. 616. Brunel : Ann. Ch. Phys. (8) 1905 ; t. 6 ; p. 205.

CHAPITRE VI

RÉDUCTION CATALYTIQUE DU PARACRÉSOL SOUS PRESSION RÉDUITE

I

Généralités

Ce sont MM. Sabatier et Maihle (1) qui, les premiers, effectuèrent la réduction catalytique des trois crésols sur le nickel en milieu gazeux.

Ces auteurs ont opéré entre 200 et 250°. Dans ces conditions l'ortho et le paracrésol donnent à peu près uniquement les alcools hexahydrogénés correspondants, tandis que le métacrésol donne, comme le phénol, un mélange d'alcool et de cétone, d'autant plus riche en cétone que la température est plus élevée. Ceci est dû à la dissociation, avec perte d'hydrogène, de l'alcool formé.

D'autres auteurs ont repris la réduction des crésols dans différentes conditions. Les uns ont obtenu un mélange d'alcool et de cétone, plus ou moins riche en cétone, d'autres au contraire ont obtenu l'alcool à peu près pur.

De l'ensemble de ces résultats plus ou moins contradictoires, nous avons songé à opérer la réduction sous pression réduite,

(1) Loc. cit.

comme nous avons fait pour le phénol, dans le double but de préparer quantitativement la méthylcyclohexanone, et d'isoler sa forme énolique.

Nous avons choisi le paracrésol, parce qu'il semble se comporter, avec son isomère ortho, d'une façon particulière, puisque, à pression ordinaire, il ne donne, d'après Sabatier, que l'alcool hydrogéné, sans cétone. Sans doute faut-il voir ici un phénomène comparable à un empêchement stérique, dû à la présence du groupe méthyl, substitué dans les deux positions analogues, ortho et para.

Il en résultait que si, par l'emploi du vide, nous avions formation de cétone avec le dérivé para, c'était bien dû à une phase intermédiaire à laquelle nous avons cherché à limiter la réaction.

II

Sur les vitesses d'Hydrogénation comparées :

1° Du Phénol et des Crésols ;

2° De la Cyclohexanone et des méthyl-cyclohexanones.

Ces mesures de comparaison ont été faites par Berton (1) à l'aide de la méthode différentielle de Vavon et Husson (2).

Nous mentionnerons rapidement les résultats obtenus par cet auteur, et qui nous serviront à déduire des hypothèses sur la marche de nos recherches.

La méthode consiste à hydrogéner les substances étudiées, mélangées séparément à un même corps type de comparaison. On arrête l'hydrogénation, quand une même quantité d'hydro-

(1) Berton : Loc. cit.

(2) Vavon et Husson C. R. : 1923 ; t. 176 ; p. 989. — Husson Thèse doctorat Nancy 1923.

gène, inférieure à la quantité théorique, est absorbée et on détermine les quantités respectives des substances qui ont été réduites.

Dans le cas des phénols, le corps type de comparaison, choisi par Berton, était le benzène. La réduction avait lieu en milieu liquide en présence du noir de platine.

1/200 mol. benzène + 1/200 mol. de phénol + 1 gr. 5 Pt.

	Phénol hydrogéné %
Benzène et Phénol	46
— Paracrésol,	28
— Métacrésol,	26
— Ortocrésol,	23

Avec une quantité plus faible de catalyseur, la différence entre ces vitesses est encore plus marquée. Avec 1 gr. de platine, on obtient 42.5 % pour le phénol et 11 % pour l'orthocrésol.

En conclusion, les crésols, et en particulier le paracrésol, s'hydrogènent environ deux fois moins vite que le phénol ordinaire.

Si nous passons maintenant aux cétones correspondantes, nous avons vu (1) que la cyclohexanone s'hydrogénait deux fois plus vite que le phénol et c'est précisément pour cette raison, que nous n'avons pu dépasser un maximum de 20 % en production de cétone.

Il était intéressant de voir, dans le cas des crésols, si les vitesses d'hydrogénation respectives des trois méthylcyclohexanones, suivaient une variation de même sens que celles des trois méthylphénols vis à vis du phénol ordinaire. On pouvait prévoir qu'il n'en était pas ainsi, car la vitesse de réduction d'une double liaison cétonique devrait rester sensiblement constante, pour des cétones de même type.

Dans ce but, nous avons réduit à 150°, sous 18 $\frac{m}{m}$, un mélange de 80 % de paracrésol et 20 % de méthylcyclohexanone.

(1) Cf. p. 46.

Après un seul passage sur le catalyseur, nous avons trouvé :

Paracrésol réduit : 4 %.

Paraméthylcyclohexanone réduite : 15 %.

Il résulte donc de cet essai, que la cétone disparaît du mélange, au moins quatre fois plus vite que le crésol, en admettant que les concentrations respectives des deux réactifs n'interviennent pas à une pression aussi basse.

Comme, d'autre part, le paracrésol se réduit deux fois moins vite que le phénol ordinaire, qui, lui-même, se réduit deux fois moins vite que la cyclohexanone, il en résulte bien des vitesses d'hydrogénation sensiblement égales pour les deux cétones envisagées.

C'est également les résultats que l'on trouve par la méthode différentielle de Vavon et Husson (1).

Exemple :

1/200 mol. benzène + 3/200 mol. cétone + 1 gr. Pt.

	Cétone hydrogénée %
Cyclohexanone,	57
Paraméthylcyclohexanone,	56
Métaméthylcyclohexanone,	56
Orthométhylcyclohexanone,	60

Conclusions

De ces considérations générales, on pouvait prévoir que le maximum de cétone qu'il serait possible d'obtenir, en hydrogénant le paracrésol, serait encore plus faible que dans le cas du phénol, puisque les rapports des vitesses d'hydrogénations sont environ :

V. Phénol	1
-----	=
V. Cyclohexanone	2
V. Paracrésol	1
-----	=
V. Paraméthylcyclohexanone	4

Il y avait également lieu de prévoir, qu'avec un catalyseur ordinaire, de même activité que celui qui nous a servi pour réduire le phénol, le pourcentage de crésol, que l'on pourrait arriver à hydrogéner, serait plus faible, dans des conditions semblables de température et de pression, que celui obtenu pour le phénol.

III

Partie expérimentale

Nature du catalyseur

Précisément à propos de cette dernière remarque, nous nous sommes heurté, au début de nos essais, à une difficulté. En opérant avec un catalyseur au nickel, préparé comme d'habitude, la quantité de paracrésol, que nous arrivions à réduire, ne dépassait pas 20 %, à 200-230°, sous pression ordinaire.

En opérant sous pression réduite, cette quantité devenait négligeable, ou plutôt trop faible pour nous permettre de poursuivre notre étude.

Nous avons imputé cette anomalie, pendant un certain temps, à un empoisonnement partiel du catalyseur, l'atmosphère du laboratoire ayant contenu des vapeurs toxiques d'hydrogène sulfuré et d'acide chlorhydrique. Mais elle provenait simplement de la vitesse de réduction trop faible du paracrésol. Nous avons réussi à tourner la difficulté, en augmentant la charge en nickel de notre catalyseur.

Nous avons donc préparé un nouvel échantillon de catalyseur, à base d'hydrate de nickel, à charge triple, et monté sur de la ponce dont la grosseur des grains ne dépassait pas celle d'une tête d'épingle.

Un tel catalyseur s'est montré excellent, car il nous a permis

une réduction de 80 % de paracrésol, sous 200 $\frac{m}{m}$, et à 150°, c'est-à-dire sous un vide déjà appréciable, et à une température de plus de 50° inférieure à celle nécessaire à vaporiser le crésol à pression ordinaire. (Eb. paracrésol : 201°,5).

Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Pressions	Températures	Crésol réduit	Cétone produite
760 $\frac{m}{m}$	220°	92	0,6
200 $\frac{m}{m}$	200°	45	11
	170°	60	8,4
	150°	81	5,1
100 $\frac{m}{m}$	170°	40	5,1
	150°	45	5,1
50 $\frac{m}{m}$	170°	15	5,1
	150°	20	5,1
25 $\frac{m}{m}$	170°	12	5,1
18 $\frac{m}{m}$	170°	7	5,1
	150°	9	5,1
	150°	5	5,1

Dans tous ces essais, la vitesse du courant d'hydrogène était la même, sauf pour le dernier où nous avons dû la diminuer, pour abaisser la quantité de crésol réduit.

De l'examen de ce tableau, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Plus on abaisse la pression, plus le pourcentage de phénol réduit est faible.

2° Sous une même pression, le pourcentage de crésol réduit est d'autant plus faible que la température est plus élevée.

Cette remarque a déjà été faite dans le cas du phénol, et elle est surtout vraie pour des vides pas trop poussés (Ex. : 200 $\frac{m}{m}$).

3° Sauf dans deux expériences, sous 200 $\frac{m}{m}$, à 170° et 200°, le pourcentage de cétone formée a dépassé 5,1 %. Dans tous les autres cas, ce pourcentage est constant et égal à 5,1. Il est donc assez faible, ce que nous avons prévu par suite de la trop grande réductibilité de la cétone vis à vis du crésol.

Pour avoir production exclusive de cétone, nous avons dû opérer dans des conditions les plus défavorables à la réduction, c'est-à-dire, à pression et température aussi faibles que possible.

Nous avons même dû diminuer la vitesse du courant d'hydrogène. C'est ce que nous avons fait dans le dernier essai, par exemple, où la réduction en cétone a été quantitative.

Nous avons cherché à expliquer pourquoi, dans deux cas seulement, le maximum de cétone avait dépassé 5,1%.

Comme nous avons opéré sous un vide déjà assez poussé et à température relativement plus haute que dans les autres cas, nous nous sommes demandés s'il n'y avait pas lieu d'envisager une dissociation possible du méthylcyclohexanol.

Nous avons fait passer cet alcool, dans les mêmes conditions, sur le catalyseur. Contrairement à notre hypothèse, la dissociation a été nulle.

En réalité, l'anomalie précédente provenait de ce que nous avons opéré, dans les deux cas considérés, avec un catalyseur neuf, c'est-à-dire non formé.

Dans ces conditions, en effet, nous avons pu produire de 10 à 12 % de paraméthylcyclohexanone. Ce pourcentage tombe ensuite rapidement à 5,1 %, avec l'usage du catalyseur, qui conserve son activité très longtemps. C'est ainsi qu'un essai, effectué sous 200 $\frac{m}{m}$ et à 200°, ne nous a donné en fin d'expérience que 5,1 % de cétone.

La paraméthylcyclohexanone peut facilement être isolée à l'aide d'une de ses combinaisons cristallisées.

Acétate de paraméthylcyclohexénol

Pour vérifier, comme pour le phénol, que la cétone obtenue provenait en réalité de la tautomérisation de sa forme énolique ou tétrahydroparacrésol, nous avons préparé l'éther acétique de ce dernier.

Nous avons opéré, comme précédemment, en soumettant le mélange réduit à une acétylation brutale. Après traitement par l'eau, épuisement à l'éther et neutralisation au bicarbonate, on isole à la rectification, à côté de l'acétate de paracrésol, (Eb. : 92-93° sous 12 $\frac{m}{m}$) un liquide, qui, après une nouvelle rectification, passe à 80-82° sous 12 $\frac{m}{m}$, et 191°-192° à pression ordinaire.

C'est l'acétate de l'énol, dont les constantes sont les suivantes :

$$\alpha_{\text{D}}^{11} = 44^{\circ},45'$$

$$n_{\text{D}}^{11} = 1,46086$$

$$d_4^{14} = 0,9813.$$

$$R. M. \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée pour l'acétate d'énol : 42,9.} \\ \text{Trouvée : 42,95.} \end{array} \right.$$

Analyse pour C et H.

Substance : 0,2658.

CO₂=0,679 H₂O=0,2212.

D'où :

	Trouvé :	Calculé pour C ⁹ H ¹⁴ O ²
C %	69,67	70,13
H %	9,24	9,09

C'est un liquide incolore, possédant une bonne odeur fruitée, distillable sans décomposition. Mannich (1) avait trouvé pour point d'ébullition de ce corps, à pression ordinaire, 191°.

(1) Mannich : Ber ; 1908, t. 41., p. 568.

Forme énolique libre

Nous avons soumis l'acétate de l'énol à une saponification ménagée, par l'eau et l'acide oxalique.

Après saponification, le produit décanté et séché donne, par le bromure d'éthyl-magnésium, un dégagement gazeux correspondant à 88 % de forme énolique libre.

Le pouvoir énolisant du même magnésien vis à vis de la paraméthylcyclohexanone a été déterminé, et trouvé égal à 12 % environ. Le produit obtenu est donc un mélange céto-énolique, très riche en énol.

Mais il est très instable et placé dans la cuve du réfractomètre on assiste à une élévation rapide de l'angle de réfraction.

Au début on a :

$$n_D^{12} = 1,45507.$$

Au bout de 24 heures, on trouve :

$$n_D^{12} = 1,44897.$$

La paraméthylcyclohexanone a pour indice :

$$n_D^{12} = 1,44872.$$

Conclusions

Nous avons donc montré que, comme dans le cas du phénol, on pouvait arrêter la réduction du paracrésol à sa première phase, qui, comme l'ont montré MM. Vavon et Détrie (1), correspond à la formation de la cétone.

Nous avons montré de plus que cette cétone provenait en réalité de la tautomérisation du tétrahydroparacrésol ou paracyclohexène 1-ol-1, qui n'est autre que la forme énolique de la paraméthylcyclohexanone.

Nous en avons préparé l'éther acétique qui est un corps stable. Celui-ci par saponification avec une solution d'acide oxalique conduit à la forme énolique très instable.

(1) Loc. cit.

CHAPITRE VII

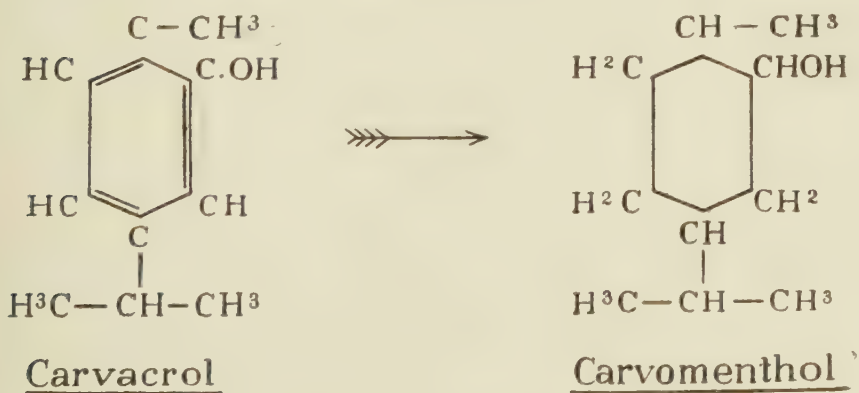
RÉDUCTION CATALYTIQUE DU CARVACROL SOUS PRESSION RÉDUITE

I

Généralités

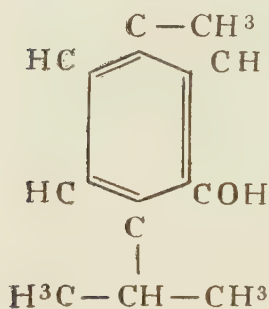
L'hydrogénation du carvacrol a été déjà effectuée par Brunel (1) d'après la technique de Sabatier et Senderens.

L'auteur a constaté que ce phénol était assez difficile à réduire. La température du tube à catalyse était maintenue vers 195-200°, et l'écoulement du liquide devait être réglé à 4 grs. à l'heure, la vitesse de l'hydrogène étant de 130 à 150 ccs à la minute. Dans ces conditions, le liquide réduit était constitué par de l'hexahydrocarvacrol, ou carvomenthol, un peu d'eau et de carbure provenant de la déshydratation de l'alcool.

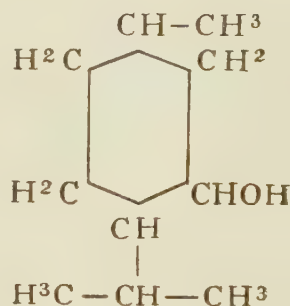


(1) Brunel : C. R. ; 1903 ; t. 137 ; p. 1.268.

L'auteur a réduit de la même façon l'isomère du carvacrol, le Thymol, qui semble se réduire beaucoup plus facilement, et qui donne l'hexahydrothymol ou menthol.



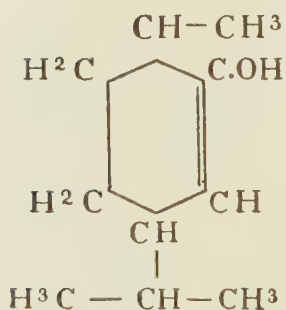
Thymol



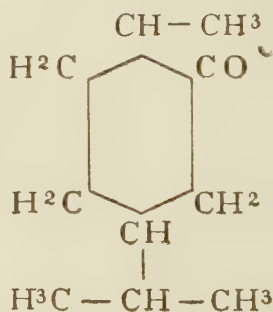
Menthol

Il se forme, dans ces conditions, ni carvomenthone, ni menthone.

Nous avons appliqué au carvacrol, notre technique indiquée précédemment pour le phénol et le paracrésol, et nous avons observé la formation de carvomenthone, que nous avons obtenue sous la forme énolique, dont nous avons préparé l'éther acétique.



Forme énolique



Carvomenthone

II

Partie expérimentale

Le carvacrol employé, avait pour constantes physiques :

$$\text{Eb} : 119^{\circ} \text{ sous } 16 \frac{\text{m}}{\text{m}}$$

$$n_D^{20} = 1,5228.$$

$$d_{20} = 0,9872.$$

Nous l'avons soumis à l'hydrogénation sur du nickel, provenant de la réduction de l'hydrate monté sur ponce très fine.

Nous avons opéré dans des conditions où la réduction est très sélective, à 150° , sous $25 \frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Nous avons constaté la formation de cétone dont nous avons isolé l'oxime (corps cristallisé fondant vers 100°).

Le mélange réduit a été soumis à l'acétylation par le procédé précédemment indiqué. A la rectification, sous $12 \frac{\text{m}}{\text{m}}$, on isole trois fractions, qui, après une nouvelle distillation, passent respectivement :

La première : à 97° — 100° , c'est de la carvomenthone ;

La deuxième : à 103° — 105° , c'est l'acétate de carvomenthénol ;

La troisième : à 110° — 115° , c'est l'acétate de carvacrol.

La première portion a pour constantes physiques :

$$d_4^{20} = 0,904.$$

$$n_D^{20} = 1,4554.$$

$$R. M. \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée pour } C^{10} H^{18} O = 46,22. \\ \text{Trouvée : } 46,28. \end{array} \right.$$

Elle donne, avec l'iodure d'éthylmagnésium, un dégagement gazeux correspondant à 25 % d'énolisation.

Cette cétone provient nécessairement de la tautomérisation partielle, avant l'acétylation, de la forme énolique, très peu stable.

Acétate de carvomenthonénol

Ce corps a pour constantes physiques :

$$\text{Eb } 11 \text{ } \frac{m}{m} = 103^{\circ}\text{-}105^{\circ}.$$

$$\alpha_D^{13} = 44^{\circ}, 34'.$$

$$n_D^{13} = 1,46196.$$

$$d_4^{13} = 0,947.$$

$$R. M. \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée pour l'acétate d'énol : } 56,7. \\ \text{Trouvée : } 56,8. \end{array} \right.$$

Analyse pour C et H.

Substance : 0,310.

$$\text{CO}_2 = 0,830 \qquad \text{H}_2\text{O} = 0,2844.$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}_2$
C %	73,02	73,46
H %	10,2	10,2

C'est un liquide incolore possédant une bonne odeur menthée. Il est assez stable, et distille sans décomposition. Néanmoins, nous avons constaté qu'il évolue à la longue, car son indice d'acide augmente.

Carvomenthonénol

Nous avons hydrolysé l'éther acétique par ébullition avec une solution d'acide oxalique à 10 %.

Le produit obtenu passe à la rectification à 104-106° sous

11 $\frac{m}{m}$, c'est-à-dire au même point que l'acétate primitif. Il a un indice légèrement supérieur à celui de la carvomenthone :

$$n_D^{20} = 1,4624.$$

Par l'iodure d'éthyl-magnésium, il donne un dégagement brusque de gaz, correspondant à 84 % de forme énolique. Nous n'avons donc pas là l'énol tout à fait pur. Celui-ci est d'une instabilité extrême. La tautomérisation est complète au bout d'une heure.

CHAPITRE VIII

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Mécanisme

de l'hydrogénation catalytique des phénols

De l'ensemble de nos résultats, on peut tirer des conclusions assez nettes sur le mécanisme de l'hydrogénation des phénols. On a vu que, parmi les auteurs ayant constaté la présence de cétones, à côté des alcools cyclohexaniques, en réduisant catalytiquement des phénols, les uns expliquaient ce fait par une dissociation de l'alcool (1), d'autres, beaucoup plus nombreux, ne l'expliquaient pas du tout, enfin d'autres admettaient une cétonisation du phénol (2).

La déshydrogénation de l'alcool, engendrant la cétone, sous l'action du catalyseur n'est pas douteuse dans certaines conditions de température et de pression et nous avons pu le constater nous-mêmes dans bien des cas.

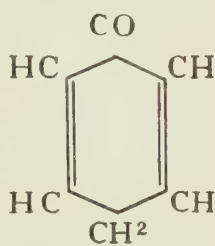
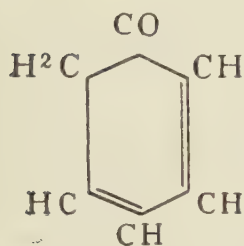
Mais quand on opère dans des conditions où l'alcool formé est d'une stabilité parfaite on est bien obligé de chercher une autre explication à la cause qui donne naissance à la cétone.

L'hypothèse de l'existence d'une forme cétonique du phénol, si elle est une explication pratique du phénomène, n'en paraît pas moins assez invraisemblable car elle ne trouve aucune vérification dans les propriétés de la fonction phénol. Il faudrait,

(1) Sabatier : Loc. cit.

(2) Skita : Loc. cit. et Berton : Cf. p. 16.

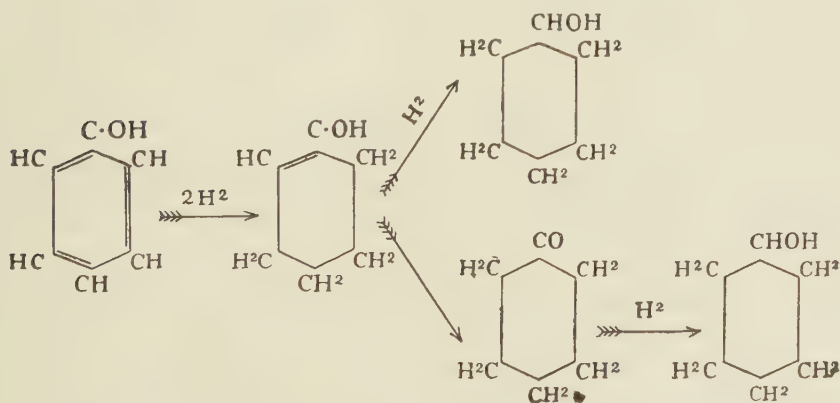
en effet, admettre pour celui-ci l'une ou l'autre des formules :



Par contre nous pouvons actuellement expliquer le mécanisme de l'hydrogénation des phénols d'une façon beaucoup plus simple et réelle. Du fait que nous avons obtenu, grâce à l'action ménagée de la pression réduite, la cyclohexanone, sous sa forme énolique, c'est-à-dire le tétrahydrophénol, c'est que les trois doubles liaisons du noyau phénolique ne s'hydrogènent pas simultanément et il est clair que tout se passe de la façon suivante :

Il y a d'abord réduction des deux doubles liaisons non contigües à la fonction phénol, ce qui donne le tétrahydrophénol.

L'hydrogénation se poursuivant, une partie du tétrahydrophénol passe directement à l'état de cyclohexanol, tandis qu'une autre partie s'isomérise en cyclohexanone qui est elle-même plus ou moins réduite à son tour en alcool.



En résumé, les cyclohexanones obtenues à côté des alcools

correspondants par les différents auteurs ayant traité cette question provenaient :

1^o Du fait que dans certaines conditions l'alcool formé subit de la part du catalyseur une action déshydrogénante, comme dans les expériences de Sabatier (1). La preuve en est, et nous l'avons vérifiée, qu'un nouveau passage sur le catalyseur ne permet pas de faire disparaître la cétone, et qu'on arrive toujours à un même état d'équilibre. On ne peut hydrogéner la cétone qu'en abaissant la température, ce qui revient à éviter la dissociation de l'alcool.

2^o Dans les conditions où l'alcool n'est pas dissocié, comme dans les réductions en milieu liquide de Vavon, la cétone ne peut provenir que d'une hydrogénation incomplète. Dans ce cas, sa présence n'est pas surprenante, puisqu'elle prend naissance par tautomérisation du tétrahydrophénol qui est une forme énolique très instable. Elle ne peut donc être obtenue qu'en arrêtant l'hydrogénation dans son cours (2).

Au contraire, Willstaetter et Hatt (3); Brochet (4), ont préparé les alcools cyclohexaniques, sans cétones, parcequ'ils fixaient l'hydrogène en quantité théorique, ou en quantité supérieure, ce qui les conduisait alors à un mélange d'alcool et de carbure.

(1) Loc. cit.

(2) Berton : Loc. cit.

(3) Loc. cit.

(4) Loc. cit.

QUATRIÈME PARTIE

RÉDUCTION CATALYTIQUE DES CHLORURES D'ACIDES

PREPARATION DES ALDÉHYDES

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

Parmi les nombreuses méthodes de synthèse des aldéhydes, il en est une qui semble avoir tenté depuis longtemps les chimistes.

Cette méthode qui consiste très simplement, en théorie, dans le remplacement d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène, dans les chlorures d'acides, a toujours rencontré, dans la pratique, des difficultés qui l'ont fait à peu près abandonner. C'est pourquoi la simple équation représentant le phénomène :



ne devait guère rester que dans le domaine de la théorie.

On peut évidemment se demander, à un moment où les méthodes chimiques ont atteint un tel degré de perfectionnement,

quelles difficultés rendaient cette simple réduction irréalisable.

Il y avait deux moyens logiques pour effectuer cette opération :

1^o Par l'emploi de réducteurs ;

2^o Par catalyse.

Dans les deux cas, il fallait pouvoir arrêter la réduction à la phase aldéhyde, sans aller jusqu'à l'alcool.

1^o Emploi de réducteurs

Un très petit nombre d'auteurs sont parvenus au résultat, dans un très petit nombre de cas particuliers et avec des rendements déplorables en aldéhydes. Jamais, en outre, la méthode n'a pu être étendue.

C'est ainsi que Kolbe (1), Hessert (2) et Godchot (3) ont pu réduire le chlorure de phtalyle en phtalyle par l'amalgame de sodium et l'acide acétique.

Par le même procédé, Saytzeff (4) a réduit le chlorure de succinyle en butyrolactone.

De même Kolbe et Wishin, réduisent le chlorure de phtalyle par le zinc et l'acide chlorhydrique.

Baeyer (5) le réduit, en solution acétique, par le magnésium, et obtient ainsi de l'aldéhyde et de l'acide phtalique.

Le même auteur réduit le chlorure de valéryle par l'amalgame de sodium à 2 %, en présence d'acide oxalique sec. A côté de l'aldéhyde il y a formation d'alcool amylique et d'éther-sel (6).

Perkin et Sudborough (7) emploient comme réducteur le sodium ou l'amalgame de sodium, en solution étherée humide. Ils obtiennent l'aldéhyde avec un très mauvais rendement.

Klinger et Otto Standke (8) en traitant les chlorures de ben-

(1) Kolbe : Z ; 1866 : p. 315.

(2) Hessert : Ber ; 1877 ; t. 10 ; p. 1.445.

(3) Godchot : Bull. ; 1907 ; t. I ; p. 829.

(4) Saytzeff : A ; 1874 : t. 171 ; p. 258.

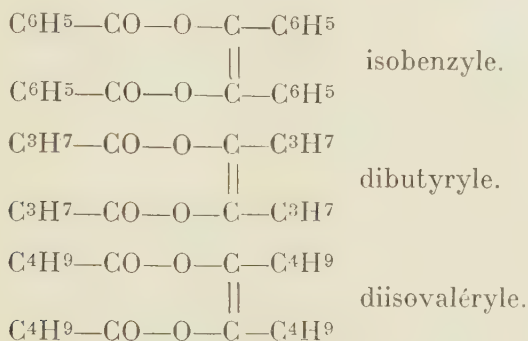
(5) Baeyer : Ber ; 1869 ; II ; 98.

(6) Baeyer : Loc. cit.

(7) Perkin et Sudborough : P. ch. S ; 1894 ; p. 216.

(8) Klinger et Standke : Ber ; 1891 ; t. 24 ; p. 1268 et 1898 ; t. 31, p. 1217.

zoyle, de butyryle, et d'isovaléryle, (100 grammes) par l'amalgame de sodium (900 grammes, à 2,5 %) dans l'éther anhydre (150 ccs) ont réussi à obtenir quelques grammes des diéthers de glycols suivants, qu'ils appellent :

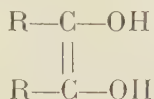


Les auteurs, en saponifiant ces éthers par la potasse alcoolique, n'ont pu obtenir les glycols correspondants, qui seraient la forme énolique d'une cétone-alcool :

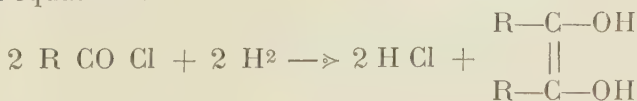


Ils n'ont pu isoler que la forme tautomère stable. Ceci est du reste logique, car les auteurs n'ont pris aucune précaution pour faire la saponification de ces éthers diénoliques.

Quoiqu'il en soit, il semble que l'on pourrait déduire de ces faits, que la réduction d'un chlorure d'acide passe par l'intermédiaire du terme non saturé :

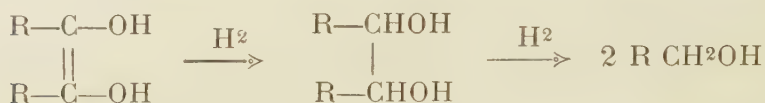


d'après l'équation :



Mais ce ne peut être là un mécanisme général, car, s'il en était

ainsi, il serait impossible d'obtenir de l'aldéhyde par cette méthode, le composé précédent ne pouvant conduire, par une hydrogénation ultérieure qu'à un glycol ou à un alcool primaire.



2° Méthodes Catalytiques

Les essais de réduction des chlorures d'acide par catalyse sont encore plus rares. D'ailleurs, il semblait bien évident au premier abord, que là n'était pas la solution du problème car il fallait pouvoir tourner plusieurs difficultés apportées par l'emploi d'un catalyseur, c'est-à-dire : empoisonnement de celui-ci par l'acide chlorhydrique formé dans la réaction ; dissociation du chlorure d'acide et dissociation de l'aldéhyde formé.

A. — *Empoisonnement du catalyseur.*

Il est un fait acquis que les halogènes libres ou les hydracides sont des poisons violents pour le nickel et le platine. Sabatier et Espil (1) ont montré en outre, que leur présence, dans l'hydrogène, est beaucoup moins nuisible que leur existence à l'état de combinaison, dans les vapeurs organiques soumises à l'hydrogénation. Ainsi, si on soumet à l'hydrogénation sur du nickel, du benzène contenant en solution 0,5 % d'iode, la réduction se poursuit pendant plusieurs heures, en même temps qu'il se dégage des vapeurs d'acide iodhydrique. Cependant, le nickel est transformé progressivement en iodure. L'empoisonnement n'a ainsi lieu que lentement et de proche en proche.

Par contre, si on ajoute au benzène, soumis à l'hydrogénation, des traces de chlorobenzène, on empêche immédiatement toute production de cyclohexane, et le nickel est devenu incapable de recommencer cette formation.

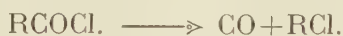
En voulant réduire, dans les mêmes conditions, un chlorure

(1) Sabatier et Espil : Eull. ; 1914 ; t. 15 ; p. 778.

d'acide, il est évident qu'on se place dans un cas analogue et il semble que le catalyseur ne puisse effectuer indemne un tel travail.

B. — *Dissociation du chlorure d'acide.*

Récemment, Mailhe (1) a étudié l'action du nickel sur les chlorures d'acides. Il a trouvé que leur molécule subissait, de la part du catalyseur, une coupure, en donnant de l'oxyde de carbone et un dérivé chloré de carbure, d'après l'équation.

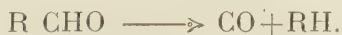


L'auteur opère de 400 à 420°. Comme, dans ces conditions, et dans le cas de la série aliphatique seulement, le carbure halogéné formé n'est pas stable et se décompose à son tour, avec départ de HCl, on obtient finalement un carbure éthylénique.

Bien que cette réaction de coupure ne se fasse qu'à une température élevée (60 % du chlorure de benzoyle à 420°), il était à craindre qu'elle vint partiellement compliquer le phénomène.

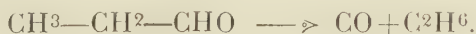
C. — *Dissociation de l'aldéhyde formé.*

Les aldéhydes sont des corps, en général, très fragiles, et ce n'est qu'à des températures relativement basses qu'elles peuvent supporter le contact d'un catalyseur. Le nickel, en particulier, a une action destructive sur tous les aldéhydes (2). La réaction de coupure est la suivante :



Il y a départ d'oxyde de carbone et formation d'un carbure saturé.

Avec le propanal, il n'y a pas d'action marquée au-dessous de 200°. Mais au-dessus, la coupure est rapide. On obtient :



(1) Mailhe : C. R. : 1925 ; t. 180 ; p. 1111 et Bull. ; 1925 ; p. 1063.

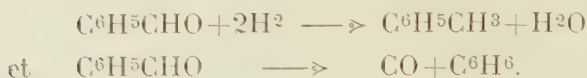
(2) Sabatier et Senderens : Ann. Ch. Ph ; 1905 ; t. 4 p. 474.

La benzaldéhyde n'est pas atteinte jusqu'à 180°. L'action devient visible à 200° et rapide à 220°.

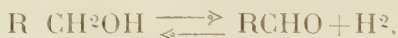
Si on hydrogène l'aldéhyde benzoïque, en vue d'obtenir l'alcool, sur le nickel à 235°, on ne condense que de l'eau, du benzène et du toluène. A l'analyse, 100 volumes du gaz dégagé contiennent :

CO	: 28 vol.
CO ²	: 1.5 —
CH ⁴	: 38 —
H	: 32 —

Il se passe, à peu près également, les deux réactions :



C'est encore pour cette raison, que la méthode de Sabatier, de préparation des aldéhydes, par déshydrogénation des alcools sur le cuivre, n'a pu être généralisée, d'abord parceque la réaction est incomplète, limitée qu'elle est par la réaction inverse :



ensuite parce que la plupart des aldéhydes se décomposent au dessous de la température de déshydrogénation de l'alcool. Par suite, la méthode ne peut s'appliquer qu'aux alcools saturés de condensation moindre que dix atomes de carbone.

Bouveault (1), en opérant sous pression réduite, a pu éviter ces inconvénients et généraliser la méthode. Dans ces conditions, les produits acquièrent une stabilité bien plus grande qu'à la pression ordinaire.

On ne trouve que deux auteurs qui aient tenté la réduction catalytique d'un chlorure d'acide, en milieu gazeux. Cet essai remonte d'ailleurs à une époque où l'on ne parlait pas de catalyse, bien avant les travaux de Sabatier et Senderens. Ce

1) Bouveault : Bull. ; 1908 ; III ; p. 119.

sont Kolbe et Saytzeff (1), qui ont essayé de faire passer sur du palladium un mélange de vapeurs de chlorure de benzoyle et d'hydrogène. Ils obtinrent une très petite quantité de benzaldéhyde décelable par son odeur et par la coloration qu'elle donne avec le réactif de Schiff. A côté, ils recueillirent des quantités plus abondantes de carbures, d'alcool, de chlorure non transformé. La mousse de platine ne donne pas lieu à la réaction.

Sabatier et Senderens (2) ne paraissent pas avoir cherché à appliquer leur méthode aux chlorures d'acides. Ils ont seulement réduit les dérivés halogénés de carbures. Ils ont trouvé qu'il fallait opérer au-dessus de 270° pour que cette réduction ait lieu.

C'est en effet à partir de cette température que le chlorure de nickel formé se dissocie en régénérant le nickel actif. En aucun cas, du reste, il n'y a remplacement de l'halogène par de l'hydrogène.

Il se forme l'hydracide, avec un carbure non saturé ou destruction complète.

A part le premier inconvénient signalé, (empoisonnement du catalyseur) en opérant la réduction catalytique en milieu liquide, il semblait que les deux autres dussent être supprimés (dédoublément du chlorure d'acide et de l'aldéhyde qui n'a lieu qu'à température relativement élevée).

Effectivement, Rosenmund (3) semble avoir réussi à mettre au point une méthode de préparation des aldéhydes, en réduisant les chlorures d'acides sur du palladium, en milieu liquide. Le catalyseur est constitué par du sulfate de baryum, à 5 % de palladium. Les premiers essais ne furent d'ailleurs pas satisfaisants. L'absorption de l'hydrogène était très faible et la réaction ne tardait pas à être paralysée. L'aldéhyde formé n'était qu'à l'état de traces. C'est ainsi qu'avec le chlorure de benzoyle, il se formait 45 % d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé

(1) Kolbe et Saytzeff : J. pr. ; (2) 1871 ; IV ; p. 418.

(2) Sabatier et Senderens : C. R. 1904 ; 138 ; p. 245-407 ; —1905 ; 141 ; 238 et 1921 ; 172 ; 1582.

(3) Rosenmund : Ber ; 1918 ; t. 51 ; p. 585.

(dibenzyle), 16 % d'acide benzoïque, 15 % de benzoate de benzyle et un peu de toluène (1).

C'est alors que Rosenmund (2) modifia l'action spécifique de son catalyseur, en lui incorporant un « retardateur ». De tous les produits essayés, il s'est arrêté à la quinoléine sulfurée (Thiochinantrène) obtenue en soumettant à l'ébullition pendant 5 à 7 heures, 6 grammes de quinoléine avec 1 gramme de soufre que l'on dilue dans le toluène ou le xylène.

L'auteur a ainsi pu préparer un certain nombre d'aldéhydes avec un bon rendement : aldéhyde paranitrobenzoïque (91 %), aldéhyde orthochlorobenzoïque (70 %), benzaldéhyde (96 %), aldéhyde phénylacétique (80 %), etc...

Il opère avec des solvants assez variés et il signale que le nickel peut avantageusement remplacer le palladium.

Quoiqu'il en soit, cette méthode, qui paraît très pratique d'après l'auteur, a été mise en échec entre les mains d'autres expérimentateurs.

Schliewensky (3), par exemple, signale qu'il n'a obtenu aucun résultat en voulant réduire le chlorure de benzoyle. Rosenmund a simplement répondu que le succès dépendait de circonstances particulières, et reconnaît même que, parfois, sous des influences mal déterminées, les catalyseurs refusent le service et ne donnent que peu ou pas d'aldéhyde.

De même Abel (4) critique les vues théoriques exposées par Rosenmund.

L'auteur lui-même (5) a d'ailleurs été mis en échec en voulant réduire le chlorure de phtalyle, qui lui donne 5 % d'aldéhyde, de même que dans la préparation des dialdéhydes d'acide malonique substitué, et d'acide pyridine carbonique.

Il semble donc bien que l'on soit en présence d'une méthode

(1) Rosenmund : Bull. ; 1921 ; t. 30 ; p. 904.

(2) Rosenmund : Ber ; 1921 ; t. 54 ; p. 425 ; t. 55 ; p. 609 ; C ; 1921 ; t. I et II ; p. 787 et 737 ; 1922 ; I ; 943 ; — 1923 ; III 372.

(3) Schliewensky : Z. f. ang. th ; 1922 ; t. 35 ; p. 483.

(4) Abel : Ber : 1921 ; t. 54 ; p. 1407.

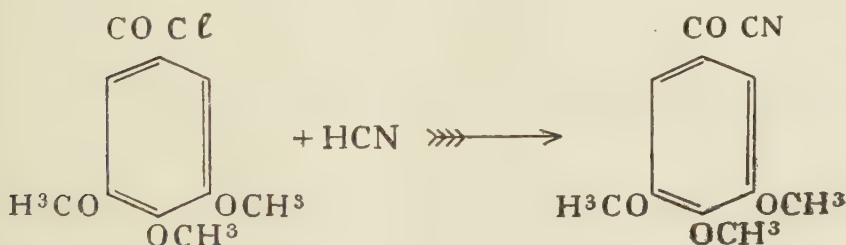
(5) Rosenmund : Helv. Ch. Act.; 1926 ; t. IX ; p. 182.

assez capricieuse qui ne donne des résultats qu'entre les mains mêmes de l'auteur.

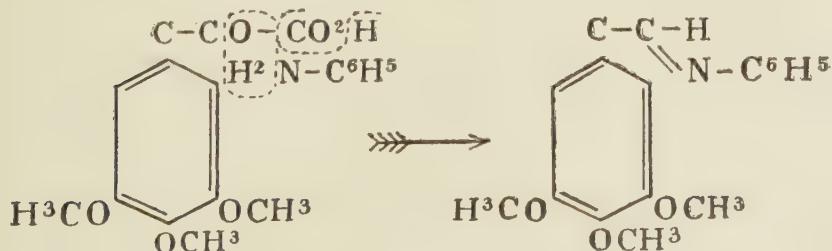
3° Procédés détournés.

A côté de ces méthodes de réduction proprement dites, d'autres auteurs ont employé des moyens détournés pour parvenir à l'aldéhyde.

Mauthner (1), par exemple, a préparé l'aldéhyde triméthoxygallique $C^{10}H^{22}O^4$, en partant du chlorure de l'acide correspondant. Il la condense avec l'acide cyanhydrique en présence de pyridine, d'après la méthode de Claisen, pour obtenir le nitrile de triméthoxybenzoyle.



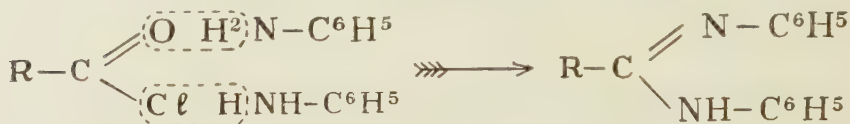
Le nitrile est transformé en acide α cétonique par action prolongée de l'acide chlorhydrique fumant. Cet acide triméthoxyphénylglyoxylique est alors chauffé avec un excès d'aniline. Il part $\text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$ et on obtient l'anilide de l'aldéhyde triméthoxygallique.



(1) Mauthner : Ber ; 1908 ; t. 41 ; p. 920.

Par hydrolyse, au moyen d'acide dilué il y a coupure avec fixation de H^2O . On obtient l'aldéhyde.

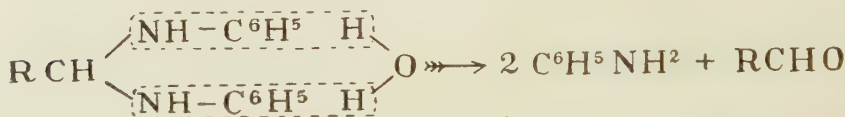
D'une manière à peu près semblable, A. Merling (1) fait agir sur le chlorure d'acide un gros excès d'aniline. Il obtient ainsi une diphénylamidine.



Celle-ci est réduite en solution alcoolique, à l'ébullition, par 3 à 10 fois la quantité théorique de sodium. Il obtient ainsi une diphénylméthylènediamine :



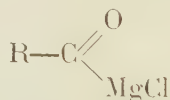
Cette dernière est enfin hydrolysée par les acides. Il se sépare deux molécules d'aniline, et on obtient l'aldéhyde :



D'après l'auteur, ce procédé peut marcher pour préparer les aldéhydes des acides hydroaromatiques. Mais le rendement ne dépasse pas 20 % pour l'aldéhyde benzoïque et est encore plus faible pour les aldéhydes purement aliphatiques.

Les essais effectués en passant par les combinaisons organomagnésiennes n'ont pas donné de meilleurs résultats.

Il paraît bien évident que si les chlorures d'acides pouvaient donner la combinaison magnésienne ordinaire :



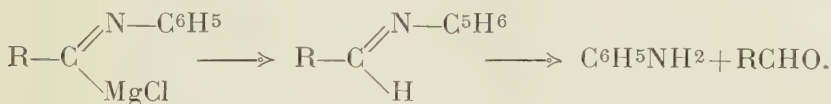
on obtiendrait l'aldéhyde par simple hydrolyse. Le procédé se-

(1) Merling : Ber ; 1908 ; t. 41 ; pl 2.064.

rait très rapide et très facile. Malheureusement on n'arrive pas à faire le magnésien des chlorures d'acides. Staudinger (1) a tourné la difficulté en partant des chlorures d'imides dont l'atome de chlore peut réagir sur le magnésium, pour donner la réaction de Grignard :



Le complexe, traité par l'eau, donne une base de Schiff, qui est décomposée par les acides en aldéhyde et aniline.



Le magnésien du chlorure d'imide ne se fait pas dans l'éther. On le fait dans l'acétate d'éthyle en amorçant la réaction par de l'iode.

L'auteur a obtenu un rendement de 40 % en benzaldéhyde, à partir du chlorure de benzanilide. Mais il a échoué avec les chlorures d'oxanylimide, et de phénylimide de l'acide isobutyrique.

Récemment Tistchenko (2) a repris la question. Il n'a pas réussi non plus à faire le magnésien des chlorures d'acides, mais par contre, les bromures et iodures d'acides donnent normalement, entre les mains de cet auteur, le complexe magnésien habituel.

La réaction est d'autant plus facile que le poids moléculaire de l'acide est plus élevé. C'est ainsi qu'elle est très capricieuse avec le bromure d'acétyle, et ne demande pas moins de 10 heures.

Malheureusement, la décomposition du complexe par l'eau

(1) Staudinger : Ber ; 1908 ; t. 41 ; p. 2217.

(2) Tistchenko : Bull. ; 1925 ; t. 37 ; p. 623.

ne conduit jamais qu'à de faibles quantités d'aldéhyde. On obtient toujours des éther-sels, des acroléines, ou des carbures.

Avec le bromure d'acétyle, on obtient des traces d'aldéhyde, de l'acétate d'éthyle et de l'acroléine. Il y a lieu de penser, comme l'ont montré MM. Grignard et Dubien (1), que, sous l'influence de l'alcoolate magnésien, l'aldéhyde se condense en aldol correspondant ou en son produit de déshydratation et en éther-sel.

Avec le bromure d'isovaléryle, on obtient 24 % d'isovaléral à côté de 40 % de son produit de condensation.

Avec le bromure d'isobutyryle on n'obtient que des traces d'aldéhyde.

Cette réaction ne convient donc pas pour la préparation des aldéhydes. D'ailleurs, Tistchenko ne l'a pas étudiée dans ce sens, mais seulement pour démontrer la constitution de ces nouveaux complexes magnésiens.

Ces différentes considérations nous ont amené à chercher dans cette voie, et nous avons opéré la réduction catalytique de différents chlorures d'acides, en milieu gazeux, sur le nickel et sur l'oxyde de platine.

Par l'emploi de la pression réduite nous sommes arrivé :

1° A stabiliser les produits au contact du catalyseur ;

2° A arrêter la réduction à la phase aldéhyde sans production d'alcool ni de carbure.

Nous avons montré que l'oxyde de platine était un catalyseur de choix pour ces opérations. Il n'en est pas de même du nickel, qui nécessite l'emploi d'une température élevée à laquelle ne peuvent résister que les chlorures et les aldéhydes aromatiques.

Dans la suite, nous exposerons les résultats que nous avons obtenus, sur le nickel et sur l'oxyde de platine, à pression ordinaire et sous pression réduite.

(1) Grignard et Dubien : C. R. : T. 177 ; p. 299.

CHAPITRE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I

REDUCTIONS SUR LE NICKEL

Réduction du chlorure de benzoyle

Il était intéressant d'étudier tout d'abord la réduction à la pression atmosphérique.

Chlorure de benzoyle : Eb = 198°.

Benzaldéhyde : Eb = 179°.

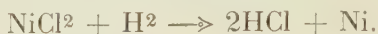
Réduction à pression ordinaire

A. — *Température 220°.*

On observe un abondant dégagement de fumées blanches d'acide chlorhydrique, qui remplissent tout l'appareil. Mais ce dégagement est de courte durée, il s'arrête bientôt et le chlorure d'acide passe inaltéré.

C'est donc que le catalyseur a perdu toute son activité par suite de son contact avec l'acide chlorhydrique. Mais nous avons constaté que ce n'était pas là un phénomène d'empoisonnement ordinaire, car, en traitant le catalyseur par l'eau, tout le nickel passe en solution à l'état de chlorure de nickel. Nous avons alors pensé, que, si nous opérons dans des conditions telles que

le chlorure de nickel ne soit pas stable, il pourrait être réduit en régénérant le nickel catalyseur :



C'était là, évidemment, une question de température. Effectivement, nous avons laissé monter progressivement la température du catalyseur et nous avons constaté, à partir de 280°, la réapparition de fumées blanches d'acide chlorhydrique, qui deviennent extrêmement abondantes et persistantes aux environs de 300°.

Il est donc impossible d'opérer à une température inférieure à celle-ci.

B. — *Température : 300°.*

L'appareil se remplit de vapeurs blanches d'acide chlorhydrique; que l'on absorbe par un tube à potasse. Il se condense un liquide jaune, en petite quantité, en même temps qu'il se dégage un abondant courant gazeux. Ce gaz a une forte odeur de benzène; en effet il est carburé, car il brûle avec une flamme très fulligineuse. En le faisant passer sur une colonne de charbon actif et en soumettant celui-ci, en fin d'opération, à un entraînement à la vapeur d'eau, on condense du benzène.

Le gaz, débarrassé de ce carbure, est constitué, à part l'excès d'hydrogène envoyé sur le catalyseur, à peu près uniquement d'oxyde de carbone et d'un peu de méthane.

Nous avons constaté, en outre, dans le tube de sortie, la formation de cristaux d'acide benzoïque.

Le liquide condensé à un volume bien inférieur à celui du chlorure de benzoyle initiale, ce qui s'explique par la perte due à l'entraînement du benzène par le courant gazeux. Il possède

une forte odeur de carbure et recolore très lentement le réactif de Schiff. Soumis à la rectification, il donne :

80- 90° : benzène.

90-100° : toluène.

> 200° : Cette dernière portion se prend en masse.

Pf. 120° : acide benzoïque.

Donc il ne se forme ni chlorobenzène (136°). ni alcool benzylique (205°).

La benzaldéhyde est à l'état de traces, seules caractérisées par le réactif de Schiff.

Conclusions

De ces résultats, nous avons tiré les conclusions suivantes sur la marche de l'opération :

1° De la présence de l'oxyde de carbone, on pourrait déduire qu'il y a eu dissociation du chlorure d'acide :



Mais ceci est peu probable, car cette réaction n'a lieu que vers 400° (1). D'autre part, dans les produits condensés, on ne trouve pas traces de chlorobenzène.

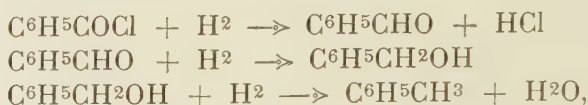
Il est beaucoup plus vraisemblable d'attribuer la formation d'oxyde de carbone, à la dissociation de l'aldéhyde qui a pu se former, dissociation qui a lieu à partir de 220° (2).

2° Si, de la présence de l'oxyde de carbone, on peut douter de la formation de l'aldéhyde, de la présence de toluène on déduit

(1) Mailhe : Loc. cit.

(2) Sabatier : Ann. Ch. Phys. (8). 1905 ; IV ; p. 174.

qu'il y a eu nécessairement formation transitoire de benzaldéhyde, les réactions étant les suivantes :



en même temps que l'on a :



Mais on ne peut saisir ni l'aldéhyde, ni l'alcool, la réduction allant directement jusqu'au carbure comme l'a montré Sabatier (1).

3° La formation de toluène entraînant celle de l'eau, une partie du chlorure d'acide est décomposée en acide, dont on constate la cristallisation dans l'appareil :



D'après les quantités de benzène et de toluène obtenues, on constate qu'il se passe à peu près également les deux réactions :



En résumé, la réduction du chlorure de benzoyle ou autre, sur le nickel, ne peut avoir lieu qu'à partir de 300°. Dans ces conditions, elle donne lieu à un ensemble de réactions très complexes, d'où l'on peut tirer, néanmoins, la preuve de la formation intermédiaire de l'aldéhyde. Celle-ci ne peut être isolée et n'est juste décelable que par le réactif de Schiff.

Il est à remarquer d'ailleurs, que les chlorures d'acides et les aldéhydes étant des corps peu stables à la chaleur, la nécessité d'opérer à 300° ne rend pas favorable la préparation des aldéhydes par cette méthode. Néanmoins, comme nous sommes en

(1) Sabatier : C. R. 1903 ; t. 137 ; p. 301 et 1921 ; t. 172 ; p. 734.

présence d'une réaction à plusieurs phases, et que nous avons démontré la formation de l'aldéhyde, il était intéressant de voir l'effet du vide sur un tel système. Bouveault a constaté, en effet, que, dans le vide et à une même température, les aldéhydes étaient beaucoup plus stables qu'à la pression ordinaire.

Réduction sous pression réduite.

Nous avons pensé un moment que le vide aurait pour première influence d'abaisser la température de réduction du chlorure de nickel, ce qui aurait permis d'opérer à une température inférieure à 300°.

Mais l'expérience nous a montré qu'il n'en était rien. La réduction ne peut se poursuivre qu'à partir de 300°. Par suite de l'abondant dégagement d'acide chlorhydrique, nous n'avons pu obtenir un vide inférieur à 50 $\frac{m}{m}$.

Plusieurs essais, effectués dans ces conditions, nous ont donné un départ rapide d'acide chlorhydrique qui entraîne du produit en dehors du condenseur. Le liquide obtenu est coloré en jaune (pyrogénéation). Il possède encore l'odeur piquante du chlorure de benzoyle, mais recoloré immédiatement le réactif de Schiff.

30 grammes de chlorure nous ont fourni 20 grammes de liquide condensé. Celui-ci, après neutralisation au bicarbonate de soude, nous a donné, d'une part :

8 grammes d'acide benzoïque (correspondant à environ 10 grammes de chlorure non réduit) ;
et d'autre part :

10 grammes de liquide à forte odeur d'amande amère, qui, à la rectification, passe intégralement à 179-180°. C'est du benzaldéhyde pur, correspondant à environ 14 grammes de chlorure d'acide.

Il y a donc une perte correspondant à 6/30, soit 20 % du chlorure d'acide. Cette perte n'est pas due à une réaction secondaire (avec formation de carbure), mais à une destruction par pyrogénéation du chlorure et de l'aldéhyde sur le catalyseur.

Ces résultats montrent donc déjà la possibilité de limiter la réduction exclusivement à la phase aldéhyde. Mais sous la pres-

sion de 50 $\frac{m}{m}$, la réduction n'est pas très active puisqu'il reste 10/30, soit 33 %, de chlorure d'acide non réduit.

Nous avons essayé d'avoir un meilleur rendement en produit de transformation en augmentant la pression jusqu'à 300 $\frac{m}{m}$. De 50 à 300 $\frac{m}{m}$ nous n'avons toujours observé que la formation de l'aldéhyde, avec un rendement plus ou moins bon en produit transformé.

Sous 300 $\frac{m}{m}$ le liquide condensé n'est constitué que par du benzaldéhyde, sans chlorure d'acide. Mais le rendement effectif n'est pas sensiblement meilleur que sous 50 $\frac{m}{m}$. Il reste dans l'ordre de 60 % par suite des pertes par pyrogénéation, d'autant plus importantes que la pression est plus élevée.

Emploi du Chlorure de Nickel comme catalyseur.

Un catalyseur usagé présente sur ses premières couches, un aspect goudronneux noirâtre. Après dégrassement à l'éther, puis lavage à l'eau, la plus grande partie du nickel passe en solution à l'état de chlorure.

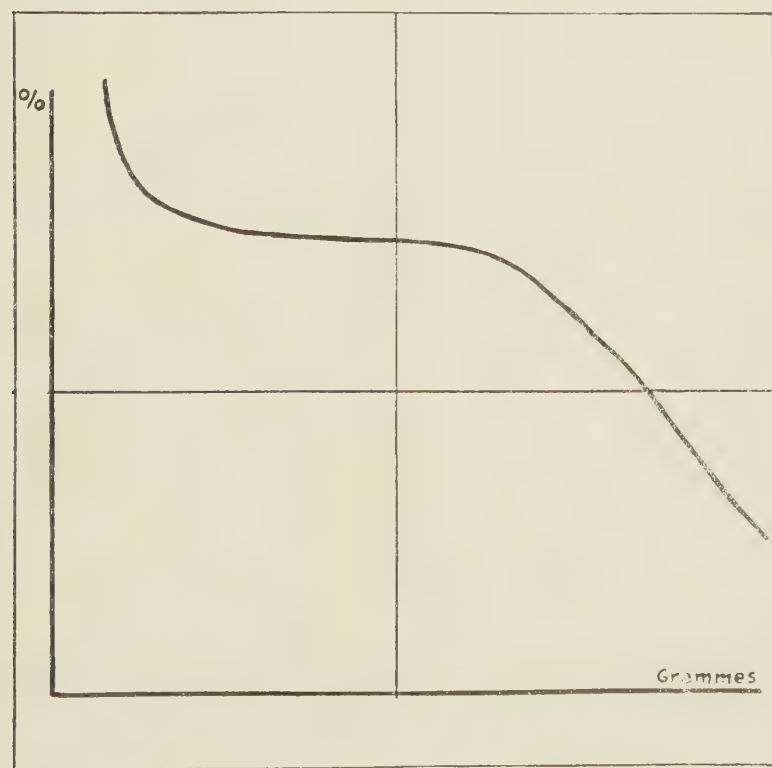
Par suite, nous avons pensé qu'il était inutile de préparer de l'oxyde de nickel réduit, comme catalyseur et que l'on pouvait partir directement du chlorure. Effectivement, nous avons préparé un tube à catalyse en immergeant des grains de pierre ponce dans une solution de chlorure de nickel et en desséchant. Ce catalyseur nous a donné des résultats identiques aux précédents. Il possède en outre les avantages d'une préparation rapide, et de ne pas nécessiter une réduction préalable, opération toujours longue et qui demande une surveillance attentive.

Variation de l'activité du Catalyseur.

Un tel catalyseur est beaucoup moins sensible que le nickel réduit à tous les poisons et en particulier aux rentrées d'air. C'est ainsi qu'au cours d'une opération, nous avons eu une fuite à un robinet de l'appareil, et par suite rentrée d'air permanente. Le catalyseur n'en a pas moins continué son action. Il s'est simplement formé un peu d'eau, qui a donné naissance, dans le tube de sortie, à des cristaux d'acide benzoïque.

Il ne faudrait pas croire, cependant, que le catalyseur puisse assurer un service prolongé. Son activité décroît en effet assez rapidement au fur et à mesure de son service. Ceci tient à un empoisonnement par encrassement. La température étant très élevée, nous avons déjà dit, que la réduction était accompagnée d'une pyrogénéation et par suite des goudrons se déposent peu à peu à la surface du catalyseur et finissent par enrober tous les grains.

Nous avons tracé une courbe indiquant cette variation d'activité. Nous avons porté en abscisses les quantités de chlorure de benzoyle, ayant passé sur le catalyseur, et en ordonnées les différentes valeurs de l'activité, évaluée d'après les quantités de chlorure réduit.

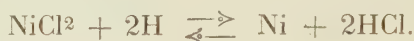


On peut, d'après cette courbe et d'une façon très nette, divi-

ser la durée de vie d'un catalyseur, en trois périodes bien définies :

1^o Période d'activité maxima et décroissante, correspondant à la transformation progressive du nickel réduit initial en chlorure. Cette période est très courte.

2^o Période d'activité moyenne, mais sensiblement constante, correspondant à un état d'équilibre:



3^o Période d'activité décroissante, correspondant à un encrassement progressif, mais rapide, de la surface du catalyseur.

On retrouve ici les trois périodes signalées par Sabatier (1) dans la vie d'un catalyseur.

Conclusion

Nous sommes donc arrivés à préparer le benzaldéhyde par réduction directe, sur le nickel, du chlorure de benzoyle, avec un rendement de 60 %.

Nous avons montré l'existence d'une température minima de catalyse, de 300°. A pression ordinaire, la réduction donne lieu à un ensemble de réactions très complexes, sans qu'il soit possible de caractériser l'aldéhyde autrement que par le réactif de Schiff.

Néanmoins, nous avons pu mettre en évidence la phase :



et arrêter la réduction uniquement à ce stade, en opérant sous pression réduite. Malheureusement l'emploi du vide ne nous a pas permis d'abaisser la température de réduction, qui est liée à celle de dissociation du chlorure de nickel. Par suite, nous n'avons pu éviter la pyrogénéation partielle des produits.

Nous avons montré également que, dans ces opérations, le

(1) Sabatier : Ann. Ch. Phys ; (8) ; 1905 ; IV ; p. 332.

chlorure de nickel pouvait remplacer avantageusement le nickel réduit.

Réduction du Chlorure de Phénylacétyle



Préparation des matières premières.

Acide Phénylacétique.

Nous avons préparé cet acide par deux méthodes différentes.

Dans la première méthode, nous sommes passé par l'intermédiaire du cyanure de benzyle, que nous avons soumis ensuite à une hydrolyse.

170 grs de bromure de benzyle, dilués dans 170 grs. d'alcool méthylique, sont versés peu à peu, dans une solution chaude de 120 grs de cyanure de potassium dans 110 ccs d'eau. On chauffe trois heures, à douce ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Il se précipite du bromure de potassium, qui est récupéré, et il surnage une huile rouge.

On extrait à l'éther, sèche et rectifie.

Rendement en cyanure de benzyle : 76 %.

Si on part du chlorure, au lieu du bromure de benzyle, le rendement est moins satisfaisant.

On dissout ensuite 50 grs de soude dans 40 ccs d'eau, on ajoute 90 grs de cyanure de benzyle et on chauffe à reflux au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. L'opération dure 6 heures environ. Par refroidissement, le phénylacétate de sodium cristallise.

On le décompose par l'acide sulfurique dilué. L'acide phénylacétique se précipite.

Après purification, rendement en acide : 75 %.

Dans la deuxième méthode, nous avons préparé l'acide phénylacétique par carbonatation du chlorure de benzylmagné-

sium, dans les conditions indiquées par Ivanoff (1), c'est-à-dire à -10° environ et le plus vite possible. L'opération est très rapide et donne un rendement de 70 % en acide, sans produits secondaires. Il convient, dans cette opération, de bien partir du chlorure de benzyle, le magnésien du bromure de benzyle ne s'effectuant qu'avec un très faible rendement et donnant presque exclusivement naissance au dibenzyle. Cette dernière méthode est préférable à la première, non pas à cause du rendement, qui est sensiblement le même, mais parce qu'elle est deux fois plus rapide et qu'elle est moins onéreuse.

Chlorure de Phénylacétyl

L'action du trichlorure de phosphore sur l'acide ne donne pas de bons résultats.

D'autre part, en faisant tomber le pentachlorure de phosphore sur l'acide, même en présence de solvant (éther de pétrole) la réaction est instantanée, ce qui rend l'opération excessivement pénible, par suite des torrents d'acide chlorhydrique qui se dégagent à chaque addition de pentachlorure de phosphore.

Nous avons modifié la méthode en faisant tomber peu à peu l'acide en solution dans l'éther anhydre, sur la totalité du pentachlorure de phosphore. En réglant l'addition de l'acide, on arrive à avoir une réaction très modérée. De plus, on opère dans un appareil fermé, analogue à un appareil à magnésiens. L'acide chlorhydrique dégagé est conduit dans des tubes absorbants.

On évite ainsi tout échauffement, et toute résinification.
 • Le chlorure d'acide s'obtient avec un rendement quantitatif. Il distille à 102-103° sous 20 $\frac{m}{m}$.

Réduction du chlorure d'acide.

Nous avons opéré à 300°, sous 50 $\frac{m}{m}$. Sur 40 grs. de chlorure envoyés sur le catalyseur, nous avons condensé quelques gouttes de liquide jaune. Le catalyseur a perdu brusquement toute

(1) Ivanoff : Bull. ; 1925 ; p. 287.

son activité au cours de l'opération et le tube à catalyse a été complètement obstrué par les goudrons.

Le produit condensé possède une forte odeur aromatique ; il recolore lentement le réactif de Schiff.

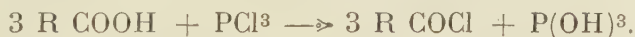
En résumé, nous pouvons conclure que l'aldéhyde phényl-éthylque qui s'est formé, a été complètement décomposé par suite de la température trop élevée du catalyseur.

Réduction du chlorure d'Isocaproïle



Préparation des matières premières.

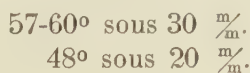
Nous avons préparé ce corps par la méthode de Béchamps (1), qui consiste à traiter à froid, trois molécules d'acide, par une molécule de trichlorure de phosphore. On met les deux réactifs en présence et on abandonne au repos, pendant 24 heures, après avoir vigoureusement agité. Il se forme deux couches : le chlorure d'acide surnage l'acide phosphoreux. Il n'y a qu'à décanner et rectifier.



Cette réaction très commode ne donne malheureusement pas de bons résultats avec les acides trop condensés en carbone ou avec les acides aromatiques.

Le chlorure d'Isocaproïle est un liquide d'odeur suffocante, fumant à l'air, bouillant à 141°-142°, à pression ordinaire, en se décomposant.

Il distille sans décomposition à :



(1) Béchamps : C. R : t. 42 ; p. 224.

Nous avons préparé l'acide correspondant, par la méthode de M. Grignard (1) : carbonatation du bromure d'isoamylmagnésium et décomposition du complexe par l'acide chlorhydrique dilué. On extrait à l'éther, sèche et rectifie.

Nous avons opéré la carbonatation à -10° , et le plus vite possible, d'après les indications d'Ivanoff (2).

Nous avons obtenu l'acide avec un rendement de 65 %.

Réduction du chlorure d'acide.

Essai à pression ordinaire.

Etant donné la grande fragilité du chlorure d'acide mis en œuvre (ne résiste pas à la simple distillation à 142° à la pression ordinaire) il y avait lieu de penser qu'il ne pourrait supporter le contact avec le nickel à 300° .

Effectivement, nous avons observé un fort dégagement d'acide chlorhydrique, ce qui montre que la réduction a lieu, mais on ne condense rien du tout, à part quelques gouttes d'eau. Tous les produits restent sur le catalyseur, sous forme de goudrons qui paralysent bientôt toute action catalytique.

Essai à pression réduite

L'aldéhyde isobutylacétique bouillant à 121° , il faut avoir soin de refroidir énergiquement les appareils de condensation, pour pouvoir l'arrêter sous pression réduite.

Nous avons opéré la réduction, toujours à la température minima de 300° et sous une pression de 45-50 $\frac{m}{m}$.

Il y a un fort dégagement d'acide chlorhydrique qui entraîne une grosse quantité de produit dans la canalisation à vide. A partir de 20 grs. de chlorure d'acide nous n'avons pu condenser que 2 grs de liquide, coloré en jaune, et ne contenant plus de chlorure. Il possède une odeur aromatique pénétrante

(1) Grignard : Ann. d. Ch. 1901 ; t. III, p. 454.

(2) Loc. cit.

qui n'est pas désagréable. Il recolore instantanément le réactif de Schiff.

A la rectification, il passe tout à 122° à la pression ordinaire. C'est donc bien l'aldéhyde isobutylacétique, sans autres produits accessoires. Le catalyseur est rapidement hors d'usage, en raison des goudrons qui se déposent à sa surface.

Conclusion

Dans le cas d'un chlorure d'acide aliphatique, nous avons montré que, comme pour le chlorure de benzoyle, on pouvait arrêter la réduction à l'aldéhyde en opérant sous pression réduite.

Mais il se trouve que le nickel n'est pas un bon catalyseur pour cette opération et le rendement qu'il permet d'obtenir en aldéhyde est très mauvais. Par suite de la température élevée que nécessite la réduction du chlorure de nickel formé et de la grande fragilité des chlorures d'acides et des aldéhydes aliphatiques, la plus grande partie des produits est détruite par le catalyseur qui est encrassé et tué à brève échéance.

L'emploi du vide ne suffit pas, dans ce cas, à donner aux corps une plus grande stabilité et par suite, la méthode paraît peu avantageuse. C'est pourquoi nous n'avons pas effectué un plus grand nombre d'essais avec le nickel et nous avons cherché un autre catalyseur ne présentant pas l'inconvénient de ce dernier.

Nous signalons, pour mémoire, les deux essais suivants, qui ne nous ont pas donné de résultats.

Nous avons essayé de protéger le catalyseur au nickel, en le mélangeant avec du carbonate de calcium ; mais cette modification ne nous a pas permis de retarder la formation de chlorure de nickel. Avec le chlorure de benzoyle, à côté du chlorure non réduit, on recueille un produit cristallisé, fondant à 38°, ne distillant pas à pression ordinaire. C'est de la benzophénone résultant vraisemblablement d'une action spécifique du carbonate de chaux sur le chlorure d'acide :



Il se produit une réaction de Piria.

Nous avons également essayé, comme catalyseur, une substance insensible aux vapeurs acides : le charbon actif de la Maison Urbain ; mais ce dernier ne nous a donné qu'une décomposition complète du chlorure d'acide, en acide chlorhydrique, oxyde de carbone et carbure.

II

RÉDUCTIONS SUR L'OXYDE DE PLATINE

Nous venons de montrer que le nickel ne convenait pas comme catalyseur de réduction des chlorures d'acides, parce qu'il met dans l'obligation d'opérer à une température telle que le chlorure de nickel formé soit dissocié. Cette température se trouvant élevée est cause d'une décomposition et d'une pyrogénation des produits mis en œuvre.

Du fait que le nickel n'était pas, à proprement parler, empoisonné par les vapeurs d'acide chlorhydrique, mais subissait simplement une transformation en chlorure, nous avons pensé qu'un métal, qui ne serait pas sensible aux vapeurs acides, conviendrait particulièrement bien, comme catalyseur de réduction des chlorures d'acides.

Tout naturellement, nous avons songé au platine ou plus exactement à son oxyde, dont l'activité catalytique a été trouvée excellente.

Ce n'est que depuis 1923 que l'oxyde de platine fait partie de la liste des catalyseurs hydrogénants.

Son emploi est dû à Voorhès et Adams (1) qui l'ont utilisé dans un certain nombre d'hydrogénations en milieu liquide. Ce sont MM. Grignard et Escourrou (2) qui l'ont employé en systèmes gazeux, où son activité est parfaite. C'est un cataly-

(1) Loc. cit.

(2) Loc. cit.

seur moins énergique que le nickel, comme nous l'avons montré dans la première partie de notre travail, et si ce n'était son prix élevé, il conviendrait particulièrement bien comme agent de catalyse sous pression réduite.

Nous avons indiqué auparavant la façon de le préparer.

Nous avons soumis à l'hydrogénation sur ce catalyseur les cinq chlorures d'acides suivants : benzoyle, phénylacétyle, phénylpropionyle, isocaproyle et isovaléryle. Déjà, à la pression ordinaire, il se forme dans certains cas de l'aldéhyde, mais à côté de quantités dominantes de carbure, et d'un peu d'alcool. Il suffit d'un vide relativement peu poussé, pour arrêter la réduction à la production exclusive d'aldéhyde. La température de réduction est comprise entre 200 et 250°. Dans ces conditions, les pertes par pyrogénéation sont faibles et le même tube à catalyse nous a servi pendant un mois, en fonctionnant chaque jour.

Réduction du Chlorure de Benzoyle

Rappelons que, sur le nickel, ce chlorure d'acide, en vertu de sa stabilité, nous a permis d'obtenir l'aldéhyde avec un bon rendement.

Réduction à pression ordinaire.

La réduction ne devient sensible qu'à partir de 225° mais n'est réellement active qu'à 250°.

A cette température, il se dégage des torrents de vapeurs d'acide chlorhydrique, tandis qu'il se forme en abondance des cristaux d'acide benzoïque dans le tube. La réduction va donc trop loin. Néanmoins, à partir de 20 grs de chlorure d'acide, on peut isoler 2 grs de benzaldéhyde, à côté d'une dizaine de grammes de toluène. Le reste est constitué par de l'acide benzoïque et du chlorure de benzoyle en excès.

On retrouve donc des résultats assez semblables à ceux obtenus avec le nickel. Toutefois, par suite de l'énergie moindre de l'oxyde de platine, on peut déjà, à pression ordinaire, obtenir un peu de benzaldéhyde, que l'on ne pouvait caractériser qu'avec le réactif de Schiff, dans le cas du nickel.

Réduction sous pression réduite.

Nous avons opéré la réduction à la température de 225° et sous un vide de 140 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Dans ces conditions, nous avons réduit 60 % de chlorure de benzoyle, uniquement à l'état de benzaldéhyde. La partie non réduite se retrouve mélangée à ce dernier.

Si on élève un peu la température du catalyseur, on voit apparaître un peu de carbure et même d'alcool benzylique.

Dans ces conditions, les produits ne subissent aucune décomposition, et le catalyseur reste très propre. Son activité reste sensiblement constante.

Le benzaldéhyde est séparé du chlorure de benzoyle en excès par un traitement à l'eau et au bicarbonate de soude ; on épuise l'huile surnageante à l'éther, sèche et rectifie. L'opération s'effectue donc très rapidement.

Réduction du Chlorure de Phénylacétyle

Cette réduction doit nous conduire à l'aldéhyde phényl-éthylque, renommé par sa fragilité et son instabilité. Un essai effectué sur le nickel ne nous avait conduit à aucun résultat, si ce n'est à un goudronnement de la totalité du produit.

Réduction à pression ordinaire.

La réduction commence à 180°, mais n'est active que vers 200°. Le liquide condensé est légèrement coloré en jaune. Après traitement à l'eau et au bicarbonate, on isole une huile possédant l'odeur fraîche caractéristique de l'aldéhyde phényl-éthylque. On sent de plus une légère odeur de roses.

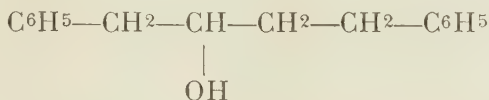
Le liquide laisse déposer, après un certain temps, des cristaux qui constituent environ 50 % de la masse.

Ces cristaux sont à peine solubles dans l'alcool. Après purification ils fondent à 41°-42°.

Ce corps n'est décomposé ni par les alcalis, ni par les acides.

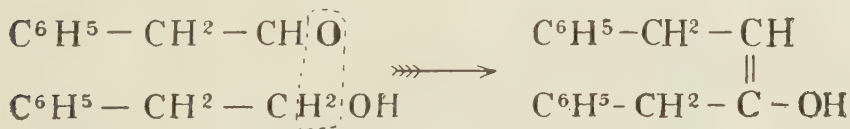
Ce n'est donc pas l'acide phénylacétique (P f. : 76°) non plus que l'acétal qui est un corps liquide bouillant à 317°-319°.

Nous avons identifié ce corps comme étant l'alcool secondaire



Ce composé avait déjà été obtenu par Braun et Kochendörfer (1) dans des circonstances analogues ; ces auteurs réduisaient l'aldéhyde phénylacétique par l'hydrogène en présence de nickel et sous pression. Ils ont obtenu 45 % d'alcool primaire et 40 % de l'alcool secondaire précédemment isolé. Ils ont constaté un phénomène de condensation semblable à partir de l'œnanthol et de l'aldéhyde hydrocinnamique. Les auteurs n'ont pu expliquer cette réaction secondaire.

Il faut bien admettre, dans notre cas, qu'une partie de l'aldéhyde formé est réduite en alcool, et que ces deux réactifs se condensent l'un avec l'autre pour donner une forme énolique de cétone.



Cette dernière est ensuite réduite en alcool secondaire :

Donc, à la pression ordinaire la réduction donne naissance à un mélange d'aldéhyde et d'alcool, mais sous l'influence prolongée du catalyseur ces deux produits se condensent partiellement pour donner naissance à un alcool secondaire (2).

Réduction sous pression réduite

Nous avons opéré à 200° sous 400 $\frac{\text{mm}}{\text{m.}}$. Dans ces conditions,

(1) Braun et Kochendörfer : Ber ; 1923., t. 56., pl 2.171.

(2) Mais il est sans doute plus logique de penser, ainsi que l'a suggéré M. Grignard, que l'aldéhyde formé est réduite incomplètement et donne une pinacone, qui, sous l'action du catalyseur, subit une dés-hydratation suivie d'une hydrogénation.

le liquide contient encore 50 % de chlorure d'acide non réduit. Après décomposition, il reste une huile, bouillant vers 90° sous 20 $\frac{m}{m}$, qui recolore fortement le réactif de Schiff.

Elle se combine avec le bisulfite de soude en donnant des lamelles brillantes ; donne une oxime, qui, après cristallisation dans l'éther, fond à 99-100°. C'est donc bien de l'aldéhyde phénylacétique. Celle-ci n'est d'ailleurs pas très stable et elle se polymérise peu à peu en donnant un liquide visqueux. Il suffit d'un vide relativement très peu poussé pour permettre d'isoler l'aldéhyde phénylacétique avec un bon rendement et sans produits secondaires.

Réduction du Chlorure de Phénylpropionyle



Eb : 225° sous 760 $\frac{m}{m}$.

Préparation des matières premières.

A. — Acide Phénylpropionique.

Nous avons préparé ce corps par hydrogénation catalytique de l'acide cinnamique, d'après la méthode de Brochet (1) :



Le catalyseur était constitué par de l'oxyde de nickel réduit à 280°. 10 grammes d'acide cinnamique sont dissous dans 200 ccs d'eau et 10 ccs. de lessive de soude ordinaire. Le tout est placé dans un ballon à fond rond et agité sur la machine à magnésien de Grignard. On chasse l'air du ballon par un courant d'hydrogène et on ajoute 2 grammes de catalyseur. On relie aussitôt à un gazomètre à hydrogène et on met la machine en mouvement. On porte peu à peu le ballon à la température de 70-75°.

(1) Brochet : Bull., 1913; t. 13 ; p. 197 et C. R; 1914, t. 158, p. 1351.

L'hydrogène se fixe assez lentement, mais en quantité théorique. Durée : 5 heures environ.

Le contenu du ballon est d'abord décanté pour en séparer le nickel, qui sert pour une nouvelle opération, puis filtré ; la solution est acidifiée par de l'acide sulfurique. L'acide hydrocinnamique se précipite sous forme d'une huile qui cristallise par refroidissement. $Pf = 47^{\circ}$.

Le rendement atteint 96 %.

B. — *Chlorure de Phénylpropionyle.*

Nous l'avons préparé de la même façon que le chlorure de phénylacétyle, en faisant tomber goutte à goutte l'acide en solution dans l'éther anhydre, sur du pentachlorure de phosphore.

Le rendement est quantitatif.

Ce corps bout à 108° - 109° sous $10 \frac{m}{m}$.

Réduction du Chlorure d'acide.

Une première opération a été réalisée à 225 - 230° , sous $760 \frac{m}{m}$. 10 grs. de chlorure nous ont fourni 7 grs. d'un mélange contenant 2 grs. de chlorure non réduits et 5 grs. d'un liquide huileux, donnant une coloration intense et instantanée avec le réactif de Schiff, et se prenant en une masse solide avec le bisulfite de soude. Avec le chlorhydrate d'hydroxylamine on obtient un corps cristallisé fondant à 93 - 94° . C'est l'oxime de l'aldéhyde hydrocinnamique.

Un deuxième essai, effectué à 200° sous $400 \frac{m}{m}$, nous a donné de la même façon production exclusive d'aldéhyde, mais la réduction est beaucoup plus faible ; on retrouve en effet près de 80 % de chlorure d'acide non réduit.

Donc, dans le cas du chlorure de phénylpropionyle, l'emploi de la pression réduite ne semble pas indispensable à la formation de l'aldéhyde.

Réduction du Chlorure d'Isocaproyle



Eb : 141°-142°.

La réduction ne commence pas avant 180°.

Un premier essai, fait à pression ordinaire, et à 200°, donne lieu à un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Le liquide recueilli, d'abord incolore, devient rapidement noir, par suite de l'altération de l'aldéhyde. Il recoloré fortement le réactif de Schiff.

Mais, après décomposition de l'excès de chlorure d'acide, il ne reste que quelques gouttes d'aldéhyde.

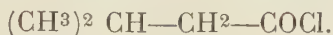
Nous avons constaté d'ailleurs que le volume du liquide condensé était beaucoup plus faible que le volume du chlorure primitif et qu'il se produisait un entraînement de vapeurs non condensables.

Nous avons opéré sous une pression réduite de 300 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$, à 200°. L'appareil de condensation était fortement refroidi par un mélange de glace et de sel. Malgré cette précaution, une grande partie de l'aldéhyde est entraînée au dehors par le courant d'acide chlorhydrique.

Du liquide condensé, on peut isoler un corps huileux d'assez bonne odeur, qui rougit peu à peu à la lumière. Il bout à 122-123° à pression ordinaire, recoloré fortement le réactif de Schiff et donne une semicarbazone fondant vers 125°.

C'est l'aldéhyde isobutylacétique.

Réduction du Chlorure d'Isovaléryle



Eb : 115-116° sous 760 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Aldéhyde isovalérique : *Eb* : 92°5.

La réaction ne commence pas avant 190°. A pression ordinaire et à 200° la réduction est abondante, mais la majorité de l'aldéhyde est entraînée au dehors.

Néanmoins, on peut isoler du liquide condensé un produit volatil, d'odeur légèrement étouffante et rappelant celle de l'alcool isoamylique. Recolore instantanément le réactif de Schiff.

La réduction a donné naissance, à côté de l'aldéhyde, à un peu d'alcool.

En opérant sous pression réduite on se heurte à la difficulté, existant déjà à la pression ordinaire et qui consiste à éviter l'entraînement de l'aldéhyde formé. Une réfrigération par un mélange de glace et de sel est insuffisante pour condenser la totalité du produit.

Néanmoins, sous 400 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$, le liquide condensé ne contient, à côté du chlorure non réduit, que de l'aldéhyde isovalérique.

Conclusions

Nous venons donc de montrer que la réduction des chlorures d'acides sur l'oxyde de platine conduisait dans tous les cas aux aldéhydes correspondants, sous un vide en général assez peu poussé.

Lorsque la molécule est suffisamment condensée en carbone et

que les produits sont stables, (chlorure de phénylpropionyle) l'emploi de la pression réduite n'est pas indispensable. Elle est cependant presque toujours nécessaire, soit que l'aldéhyde considéré soit peu stable, comme l'aldéhyde phénylacétique par exemple, soit que la réduction conduise partiellement à l'alcool. Le vide a pour effet, même à égalité de température, de stabiliser les produits et de soustraire l'aldéhyde à une réduction plus avancée. Cependant la méthode présente un inconvénient dans le cas des produits volatils, (en-dessous d'une condensation en C⁷) qui sont très difficilement condensables sous pression réduite.

CINQUIÈME PARTIE

CATALYSES DIVERSES

CHAPITRE PREMIER

RÉDUCTION DU BENZALDÉHYDE SOUS PRESSION RÉDUITE

I

Généralités

On sait que les aldéhydes et les cétones aliphatiques, hydrogénés par la méthode de Sabatier, conduisent normalement aux alcools correspondants (1). Il n'en est pas de même pour les aldéhydes et cétones aromatiques nucléaires, qui conduisent directement aux hydrocarbures (2).

Nous avons déjà mentionné (3) que l'hydrogénation du benzaldéhyde sur le nickel conduisait à un mélange de toluène et de benzène, partiellement hexahydrogénés. Les résultats sont encore les mêmes quand on opère sur du cuivre (4).

(1) Sabatier et Senderens : C. R ; 1903 ; t. 137 ; p. 301.

(2) Sabatier : C. R ; 1914 ; t. 158 ; p. 761.

(3) Cf. p. 113.

(4) Sabatier et Kubota : C. R ; 1921 ; t. 172 ; p. 734.

Darzens (1) a d'ailleurs pu tirer de cette exception une méthode de préparation des hydrocarbures arylaliphatiques.

Au contraire, par les méthodes de réductions catalytiques en milieu liquide, ces aldéhydes et ces cétones se comportent à peu près comme ceux de la série grasse. C'est ainsi que Vavon (2), par le noir de platine, a réussi à préparer les alcools correspondants avec un bon rendement. Mais cette méthode nécessite de fortes doses de catalyseur. De plus, Faillebin (3) a montré que l'on pouvait rencontrer des difficultés systématiques en appliquant cette méthode. En effet, si le noir est préparé à partir d'un sel de platine pur, la réduction dépasse l'alcool et va jusqu'au carbure ; en même temps que l'on observe une fatigue très rapide du catalyseur.

L'auteur a pu éviter ces inconvénients en souillant son platine par du fer.

Rosenmund (4), en utilisant le palladium, en présence de quinoléine, arrive à des rendements satisfaisants en alcools, mais la réduction n'est jamais complète, et il se forme toujours plus ou moins de carbures.

Adams (5) a expérimenté l'oxyde de platine pour réduire le benzaldéhyde en alcool benzylique. Il a constaté que l'opération s'arrêtait après fixation de 10 % de l'hydrogène théorique, par suite d'une fatigue rapide du catalyseur, sur lequel l'auteur a étudié l'action de divers sels métalliques.

Quoiqu'il en soit, ces méthodes catalytiques en milieu liquide ont l'inconvénient de nécessiter des quantités assez importantes de catalyseur précieux. C'est pourquoi il était intéressant de pouvoir étendre la méthode de Sabatier à la réduction de ces dérivés aromatiques.

Nous avons pensé qu'en opérant sous pression réduite, nous pourrions effectuer une réduction ménagée de l'aldéhyde en alcool et éviter la réduction ultérieure de ce dernier en carbure.

(1) Darzens : C. R ; 1904 ; t. 139 ; p. 868 et 1908 ; t. 146 ; p. 933.

(2) Vavon : C. R ; 1912, t. 154 ; p. 359 ; et 1912 ; t. 155 ; p. 286.

(3) Faillebin : C. R ; 1922 ; t. 175 ; p. 1077.

(4) Rosenmund : Ber ; 1921 ; t. 54 ; p. 2.038 ; et 1925 ; t. 58 ; p. 160.

(5) Adams : J. am. Soc ; 1925 ; t. 47 ; p. 1047.

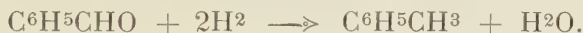
II

Partie expérimentale

Réduction du benzaldéhyde.

Un essai fait à 200° sous pression ordinaire, nous a permis d'arriver à la conclusion suivante :

58 % de l'aldéhyde passent à l'état de toluène :



Le reste subit une dissociation de la part du catalyseur et donne du benzène :



En opérant sous pression réduite, de 200 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ à 20 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$, et de 200° à 150°, on n'observe au contraire aucune formation de carbure.

A 150° sous 25 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$, 40 % de l'aldéhyde sont réduits en alcool benzylique.

A la même température, mais sous 100 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$, on arrive à une production de 67 % d'alcool.

Mais à température plus haute, (180°-200°), on isole à côté de l'alcool benzylique (Eb : 92°-95° sous 12 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$) un liquide épais non distillable sans décomposition. Il passe vers 200° sous 6 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$. Ce corps ne cristallise pas, même après deux mois.

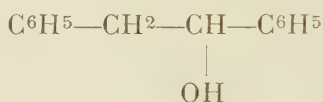
Nous pensions avoir affaire à un produit de déshydratation de l'alcool benzylique, semblable à celui obtenu par Cannizaro (1)

(1) Cannizaro : Lieb. Ann ; 1854 ; t. 92 ; p. 114.

et par Sabatier et Mailhe (1), qui ont isolé des hydrocarbures résineux de formule non déterminée (C⁷H⁶)^x ?

Mais le corps que nous avons formé réagit violemment sur le bromure d'éthyl-magnésium, en dégageant une abondante quantité de gaz, ce qui indique la présence d'hydrogène actif dans la molécule.

Nous croyons plutôt que ce corps est un produit de condensation du benzaldéhyde avec l'alcool benzylique, analogue à celui que nous avons obtenu dans la réduction du chlorure de phénylacétyle (2). Il répondrait donc à la formule :



Ce serait le phényl-benzylcarbinol, qui est un corps connu cristallisé, fondant à 62° et bouillant vers 300° en se décomposant.

Le produit obtenu contient vraisemblablement des impuretés qui l'empêchent de cristalliser.

Conclusion

Il est donc possible d'arrêter la réduction d'un aldéhyde aromatique nucléaire à l'alcool primaire, par la méthode catalytique de Sabatier et Senderens. Mais il est nécessaire d'opérer sous pression réduite et à assez basse température, sans quoi il y a formation de carbure, ou de produits de condensation.

(1) Sabatier et Mailhe : Ann. Ch. Phys ; (8) 1910 ; t. 20 ; p. 298.

(2) Cf. p. 135.

CHAPITRE II

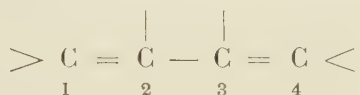
HYDROGÉNATION DE LA BENZYLIDÈNE-ACÉTONE

SOUS PRESSION RÉDUITE

I

Généralités

On sait que les corps qui possèdent un système de doubles liaisons conjuguées :



possèdent, au point de vue de l'hydrogénation en particulier, des propriétés spéciales.

On constate, en effet, qu'ils sont beaucoup plus facilement réductibles que leurs isomères à doubles liaisons non conjuguées ou que les corps ne possédant qu'une seule double liaison.

De plus, quand on les soumet à la réduction par une méthode quelconque, donnant de l'hydrogène naissant (zinc et acide acétique ;—amalgame de sodium et eau ;—amalgame d'aluminium ;—sodium et alcool), il se produit une fixation partielle d'hydrogène sur les atomes de carbone 1 et 4, et l'on obtient finalement des composés monoéthyléniques, en 2-3.



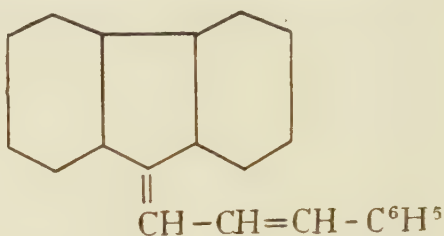
Ces propriétés ont été vérifiées par différents auteurs, sur un grand nombre de corps ayant deux doubles liaisons conjuguées. Parmi ceux-ci, nous citerons les exemples suivants :

Hydrocarbures :

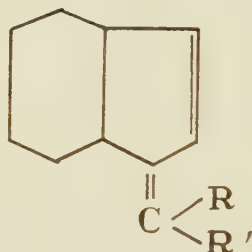
Le phénylbutadiène (1) : $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH=CH—CH=CH}^2$ et

Le diphenylbutadiène (2) : $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH=CH—CH=CH—C}^6\text{H}^5$.

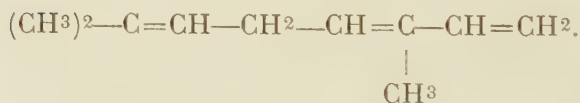
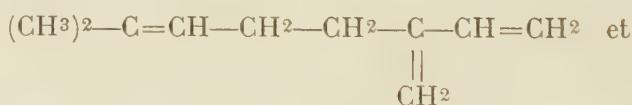
Le cinnamalfleurène (3) :



Les benzofulvènes (4) :



Le myrcène et l'ocimène (5)



(1) Klages : Ber. ; 1904 ; t. 37 ; p. 2.310.

(2) Straus : Lieb. Ann. ; 1905 ; t. 342 ; p. 217.

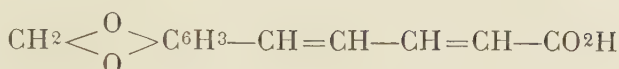
(3) Thiele et Henle : Lieb. Ann. ; 1906 ; t. 347 ; p. 291.

(4) Thiele : Lieb. Ann. ; 1906 ; t. 347 ; p. 250, et Courtot : Ann. de Chim. ; 1916 ; t. 5 ; p. 72.

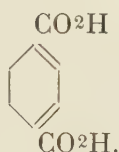
(5) Semmler : Ber. ; 1901 ; t. 34 ; p. 3.126 ; — 1903 ; t. 36 ; p. 1.036 ; — 1909 ; t. 42 ; p. 526 ; — 1913 ; t. 46 ; p. 1.814 ; — Enklaar ; Rec. Th. Chim. Pays-Bas ; 1907 ; t. 26 ; p. 171.

Acides :

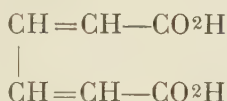
L'acide pipérique (1) :



L'acide dihydrotéréphtalique (2) :



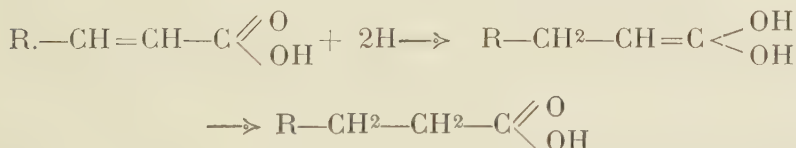
L'acide muconique (3)



Les acides cinnamalmalonique : $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}^2\text{H} \end{array}$

et cinnamalphénylacétique (4) : $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}_5 \end{array}$

Mais dans le cas des acides α éthyléniques, de même qu'avec les corps ayant un système de doubles liaisons conjuguées contenant un groupe carbonyle, si l'on observe leur facilité d'hydrogénation, on ne peut par contre vérifier la fixation en 1-4. Celle-ci conduirait en effet à une forme énolique qui se transpose, si bien que finalement on ne peut observer qu'une fixation en 1-2.



(1) Fittig et Weinstein : Lieb. Ann. ; 1885 ; t. 227 ; p. 31.

(2) Baeyer et Weinstein : Lieb. Ann. ; 1889 ; t. 251 ; p. 278.

(3) Baeyer et Rupe : Lieb. Ann. ; 1889 ; t. 256 ; p. 23.

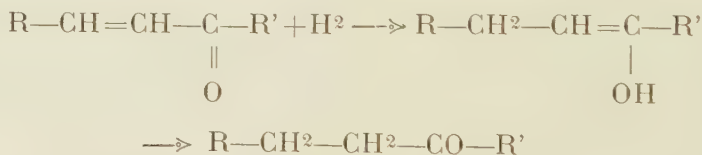
(4) Thiele et Meisenheimer : Lieb. Ann. ; 1889 ; t. 366 ; p. 237.

MM. Vavon et Jakes (1) ont montré, que si l'on remplace les méthodes donnant de l'hydrogène naissant par les méthodes catalytiques, on ne pouvait plus vérifier ces propriétés des doubles liaisons conjuguées. Au contraire, les auteurs ont montré que, par l'hydrogénation sur le noir de platine, les corps ne possédant pas de doubles liaisons conjuguées s'hydrogénaient plus facilement que ceux possédant un tel système. De même, quand on réduit la carvone par le noir de platine (2), ou par le nickel (3), la double liaison extérieure s'hydrogène avant le système des doubles liaisons conjuguées, tandis que, par le zinc et l'acide acétique, il y a d'abord fixation en 1-4. (4).

Paal (5) n'a pu réaliser également une hydrogénation en 1-4, avec le palladium colloïdal, sur la cinnamalacétone, l'acide cinnammalonique, l'acide pipérique et la pipérine.

Les benzofulvènes (6), hydrogénés par le noir de platine, ne fixent plus l'hydrogène en 1-4, comme ils le faisaient avec l'amalgame d'aluminium.

En présence de ces faits, M. Grignard et moi avons pensé qu'il serait intéressant de soumettre à une hydrogénation ménagée, par l'emploi de la pression réduite, des cétones α éthyléniques, en vue de fixer de l'hydrogène en 1-4, ce qui devait nous conduire à l'isolement de la forme énolique de la cétone saturée correspondante :



Nous avons opéré sur la Benzylidène-acétone, maintenue en surfusion.

(1) Vavon et Jakes : Bull. 1925 ; t. 37 ; p. 1.124 ; — C. R. : 1926 ; t. 183, p. 299 ; Bull. 1927 ; t. 41 ; p. 81.

(2) Vavon : C. R. 1911 ; t. 153 ; p. 68.

(3) Armstrong et Hilditch : Proc. Roy. Soc ; 1922 ; t. 101 ; p. 249.

(4) Wallach : Lieb. Ann. ; 1894 ; t. 279 ; p. 377.

(5) Paal : Ber ; 1912 ; t. 45 ; p. 2.221.

(6) Courtot : Ann. de Chim. 1916 ; t. 5 ; p. 85.

II

Partie expérimentale

Nous donnons les constantes suivantes, pour la benzylidène-acétone, et la cétone saturée correspondante : la benzylacétone :

	Benzylidène-acétone	Benzylacétone
Eb : 760 $\frac{m}{m}$	260°-262°	235°-236°
Eb : 15 $\frac{m}{m}$	138°-140°	115°-116°
n_D^{17}	1,5942	1,51339
Enolisation par C^2H^5MgBr :	17 %	23 %

Dans une première opération, nous avons réduit la benzylidène-acétone sur le nickel, à 200° et sous 100 $\frac{m}{m}$.

Le produit obtenu ne cristallise pas, même dans un mélange réfrigérant. Il a pour indice :

$$n_D^{17} = 1,51565.$$

Traité par le bromure d'éthyl-magnésium, il donne lieu à un dégagement gazeux correspondant à 21 % d'énol. Par rectification, la totalité du liquide passe à 115-117° sous 15 $\frac{m}{m}$. Il donne une semicarbazone cristallisée, fondant à 142°.

C'est donc la benzylacétone, sans autres produits secondaires.

Comme première conclusion, nous n'avons pas obtenu l'énol cherché, mais il est néanmoins intéressant de constater que nous avons réalisé une hydrogénation sélective de la double liaison éthylénique, sans toucher au groupement carbonyle.

Un second essai réalisé à 150° sous 40 $\frac{m}{m}$, nous a donné un liquide ayant pour indice :

$$n_D^{17} = 1,51844.$$

et donnant avec le bromure d'éthyl-magnésium un dégagement gazeux correspondant à 28 % d'énol.

Il ne contient plus de benzylidène-acétone.

En opérant à la même température, mais à pression un peu plus basse : 18 $\frac{m}{m}$, le liquide obtenu avait pour indice :

$$n_D^{17} = 1,52057.$$

et donnait 34 % d'énolisation par le même magnésien, et 22 % par l'iodure de zinc-éthyle.

A la rectification, on ne trouve plus de benzylidène-acétone. Après ébullition avec la potasse, on obtient un liquide d'indice plus bas :

$$n_D^{17} = 1,5134,$$

et ne donnant plus que 23 % d'énolisation.

En opérant dans des conditions encore plus ménagées, nous n'avons jamais pu dépasser le chiffre de 34 % d'énolisation (dosage fait par un magnésien), ce qui correspond environ à 20 % d'énol libre (dosage fait par un zincique).

Conclusion

Ces résultats ne sont pas absolument concluants en faveur d'une hydrogénation en 1-4 de la totalité de la cétone, puisque la quantité d'hydroxyle, dans le produit obtenu, est assez faible. Néanmoins, on peut affirmer que la benzylidène-acétone se comporte vis à vis de la réduction catalytique sous pression réduite, et au point de vue de sa facilité d'hydrogénatoïn, de

la même façon que par les procédés qui utilisent de l'hydrogène naissant. En effet, à 150° et sous 18 $\frac{m}{m}$, le rendement en cétone réduite est de 100 %, ce que nous n'avions jamais obtenu, même à température et pression plus élevées, avec les corps que nous avons étudiés.

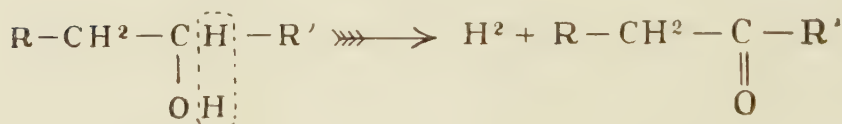
De plus, nous avons montré qu'une partie tout au moins de la benzylidène-acétone fixait de l'hydrogène en -1-4, pour engendrer une forme énolique que la méthode de dosage employée permet de mettre en évidence. Encore la faible proportion d'énol obtenu peut-elle provenir de sa trop grande vitesse de tautomérisation.

CHAPITRE III

MÉCANISME DE LA DÉSHYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES ALCOOLS SECONDAIRES

Sabatier et Senderens (1) ont montré que lorsqu'on fait passer sur une colonne de cuivre réduit, chauffé aux environs de 300°, les alcools primaires ou secondaires, il y avait séparation d'une molécule d'hydrogène et formation d'aldéhyde dans le premier cas, et de cétone dans le second. En ne considérant que la formation de cétones à partir des alcools secondaires, on pouvait expliquer le mécanisme de cette déshydrogénation de deux façons différentes :

1° Les deux atomes d'hydrogène éliminés sont pris sur le même atome de carbone po tant la fonction alcool :

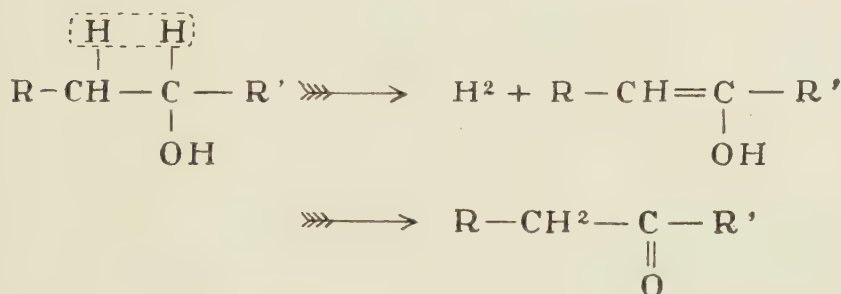


Dans ces conditions la cétone obtenue est sous sa forme ordinaire.

2° Mais on pouvait tout aussi bien supposer que les deux atomes d'hydrogène séparés par l'action du catalyseur, étaient pris

(1) Sabatier et Senderens : Ann. Ch. Phys. (8) IV ; 467 ; 1905.

sur deux carbones différents, un sur le carbone portant l'hydroxyle, et l'autre sur un carbone voisin.



Le résultat final est le même, et on arrive toujours à la cétone, mais celle-ci passe par l'intermédiaire de la forme éno-lique et résulte de la tautomérisation de cette dernière.

Les différentes déshydrogénations catalytiques d'alcools secondaires, effectuées par plusieurs auteurs, avaient toujours conduit à la forme cétonique des cétones correspondantes (1), si bien que l'on admettait pour cette déshydrogénation le premier mécanisme indiqué ci-dessus.

L'emploi de la pression réduite en catalyse nous ayant déjà permis de mettre en évidence et d'isoler plusieurs formes éno-liquides, la méthode nous a paru devoir bien se prêter à la vérification de notre deuxième hypothèse.

Dans ce but, nous avons soumis à une déshydrogénation sur de la ponce cuivrée (2), à différentes températures et pressions, deux alcools secondaires : le cyclohexanol, et l'hexyl-butyl-carbinol.

Nous avons préparé ce dernier en condensant l'œnanthol avec le bromure de butyl-magnésium. Le produit obtenu est un li-

(1) Sabatier : La catalyse p. 254.

(2) Cf. p. 31.

quide incolore, d'odeur forte, possédant les constantes physiques suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Eb } 12^{\frac{\text{m}}{\text{m}}} &: 107^{\circ}. \\ d_4^{20} &= 0,8292. \\ n_D^{20} &= 1,43012. \end{aligned}$$

$$R. M. \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : } 54,2. \\ \text{Trouvée : } 53,6. \end{array} \right.$$

Dans tous nos essais, nous n'avons jamais obtenu, à côté de l'alcool non transformé, que la cétone correspondante sous sa forme ordinaire.

A titre d'exemple voici deux résultats obtenus avec le cyclohexanol :

1° *Température* : 200° ;

Pression : $200^{\frac{\text{m}}{\text{m}}}$.

Alcool non transformé : 64 % ;

Cétone produite : 36 %.

Dosage d'Hydroxyle : (bromure d'éthyl-magnésium).

Substance : 0 gr. 1035.

Volume théorique $\left\{ \begin{array}{l} \text{Avec la forme éolique : } 23 \text{ cc. } 34. \\ \text{Avec la forme cétonique : } 15 \text{ cc. } 91 \text{ (1)}. \end{array} \right.$

Volume trouvé : 15 cc. 2.

2° *Température* : 200° ;

Pression : $20^{\frac{\text{m}}{\text{m}}}$.

Alcool non transformé : 56,9 % ;

Cétone produite : 43,12 %.

(1) Calcul fait en tenant compte de l'action éolisante du magnésien.

Dosage d'Hydroxyle :

Substance : 0 g. 1075.

Volume théorique $\left\{ \begin{array}{l} \text{Avec la forme énolique} : 24 \text{ cc. } 96. \\ \text{Avec la forme cétonique} : 14 \text{ cc. } 29 (1). \end{array} \right.$

Volume trouvé : 16 cc. 7.

Il est bien établi, par suite, que les deux atomes d'hydrogène, enlevés sous l'influence du catalyseur, sont pris sur le même atome de carbone portant la fonction alcool. On ne peut donc espérer pouvoir préparer des formes énoliques par ce procédé.

On remarquera à quel point le vide favorise la déshydrogénation ; en éliminant l'hydrogène du milieu réactionnel, il s'oppose à la réaction inverse :



(1) Calcul fait en tenant compte du pouvoir énolisant.

CONCLUSIONS

Les résultats auxquels nous ont conduit ces recherches, peuvent se résumer ainsi :

I. — Dans la réduction des nitriles sur le nickel et sous pression réduite, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir, à côté de l'imine correspondante, le complexe du type hydramide, même dans la série aliphatique. C'est ainsi qu'avec le cyanure de benzyle, nous avons pu isoler l'hydramide phényléthylque.

Ces corps n'étaient connus que dans la série purement aromatique, et résultaient de la condensation des aldéhydes avec l'ammoniaque. La même réaction, réalisée à partir des aldéhydes aliphatiques conduisaient à un autre type de composés : les aldéhydates d'ammoniac.

D'une façon plus générale, nous avons montré que, par action de la chaleur, les imines aussi bien aliphatiques qu'aromatiques se condensaient par perte de NH_3 , pour donner naissance à un composé du même type : hydramide.

II. — Nous avons appliqué cette méthode d'hydrogénation dans le vide à trois phénols : le phénol ordinaire, le paracrésol et le carvacrol. Dans le cas du phénol plus particulièrement, nous avons étudié la marche de l'hydrogénation, en fonction de la température et de la pression. Nous avons constaté qu'aux

basses pressions, si la fixation d'hydrogène est moins active, elle est au contraire beaucoup plus sélective.

Nous avons pu, en effet, réaliser une hydrogénation sélective du noyau phénolique, et ne saturer que les deux doubles liaisons ne touchant pas au carbone hydroxylé. Nous avons pu isoler ainsi les tétrahydrophénols correspondants, qui sont les formes énoïques respectives de la cyclohexanone, paraméthylcyclohexanone, et carvomenthone. Nous avons donc établi, de la façon la plus simple, le mécanisme de l'hydrogénation catalytique des phénols.

Il est à noter que la méthode semble susceptible d'être utilisée en vue de l'obtention des formes énoïques des diverses cyclohexanones, à partir des phénols correspondants, à condition toutefois que la différence entre les vitesses d'hydrogénation de la cétone et du phénol ne soit pas trop considérable.

III. — Nous avons réalisé la réduction des chlorures d'acides en vue de préparer les aldéhydes correspondants. Nous avons opéré sur le nickel et sur l'oxyde de platine. Des résultats obtenus à la pression ordinaire, nous avons déjà pu prouver la formation passagère de l'aldéhyde, et, en opérant sous pression réduite, nous avons pu arrêter la réduction à cette première phase, sans que le dégagement d'acide chlorhydrique nuise beaucoup à l'activité du catalyseur.

Toutefois nous n'avons obtenu de bons résultats qu'avec l'oxyde de platine, le nickel ne pouvant guère s'employer que pour les chlorures d'acides et les aldéhydes, susceptibles de supporter sans décomposition la température de 300°, rendue nécessaire par la formation temporaire de chlorure de nickel.

IV. — Nous avons montré que par réduction sur le nickel des aldéhydes aromatiques nucléaires, on pouvait, en opérant sous un vide convenable, arrêter l'hydrogénation à la formation d'alcool primaire, alors qu'à la pression ordinaire, l'opération ne conduit qu'à un mélange d'hydrocarbures.

V. — En hydrogénant sous vide la Benzylidène-acétone (système de doubles liaisons conjuguées), nous avons montré

avec quelle facilité on pouvait saturer la double liaison sans toucher à la fonction cétone. Cette propriété, qui est générale pour les corps de cette structure, n'avait pu être vérifiée jusqu'à présent par les méthodes de réduction catalytique.

Dans notre cas, nous attribuons cette grande facilité d'hydrogénation, à une fixation partielle d'hydrogène en -1-4, ce qui nous conduit à l'obtention de la forme énolique de la cétone saturée correspondante. Effectivement, par des dosages d'hydroxyle, nous avons constaté que notre produit d'hydrogénation était constitué par un mélange céto-énolique.

VI. — Nous avons montré finalement, que dans la déshydrogénation catalytique des alcools secondaires, les deux atomes d'hydrogène enlevés par le catalyseur étaient pris sur le même atome de carbone portant la fonction alcool. La formation de cétone s'effectue donc directement, sans passage intermédiaire par la forme énolique.

Ces recherches, qui constituent de nouvelles applications de la Catalyse dans le Vide, montrent tout l'intérêt de cette méthode. En réduisant l'activité d'un catalyseur, et en soustrayant les produits de la réaction à toute action trop prolongée, grâce à un abaissement convenable de pression, elle nous a permis d'effectuer des hydrogénations sélectives, et d'isoler, dans certains cas, des composés intermédiaires instables, qu'il n'était pas possible de saisir dans les conditions ordinaires.

Nous avons montré comment, par sa douceur et parce qu'elle ne met en œuvre aucun autre réactif que les corps soumis à la catalyse, elle se prêtait particulièrement bien à l'obtention des formes énoliques.

Nous sommes persuadés que cette méthode recevra d'autres applications, d'un ordre un peu moins théorique, qui feront d'elle non plus un procédé de laboratoire assez minutieux, mais bien un procédé industriel.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

THÉORIES DE LA CATALYSE

Lu et accepté :

Les Membres du Jury :

V. GRIGNARD,

R. LOCQUIN.

P. JOB.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté

des Sciences de Lyon,

C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 19 Octobre 1927.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

J. GHEUSI.

